

Institut für Physik der Universität Augsburg
Lehrstuhl für Chemische Physik und Materialwissenschaften

**Über die Natur ligandeninduzierter
Ladungskonzentrationen in Molekül- und
Festkörperverbindungen**

Georg Eickerling

Vollständiger Abdruck der von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Universität Augsburg zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Augsburg 2006

Erstgutachter:	Prof. Dr. W. Scherer Universität Augsburg
Zweitgutachter:	Priv.-Doz. Dr. V. Eyert Universität Augsburg
Drittgutachter:	Prof. Dr. M. Reiher ETH-Zürich

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Juni 2006

Für Tanja

Inhaltsverzeichnis

1 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen.....	iii
2 Motivation und Zielsetzung.....	1
3 Das VSEPR-Konzept.....	9
3.1 Das erweiterte VSEPR-Konzept.....	14
3.1.1 Lokale Ladungskonzentrationen und Elektronenpaardomänen.....	19
3.2 Non-VSEPR-Strukturen.....	27
3.3 Bindungsmodelle für non-VSEPR-Strukturen.....	28
4 Ursprung von Ladungskonzentrationen in der Valenzschale von Atomen.....	35
5 Pentakoordinierte d^0-Verbindungen.....	47
5.1 Die Struktur von Me_3NbCl_2 und Me_2NbCl_3	48
5.1.1 Röntgenstrukturanalyse von Me_3NbCl_2	53
5.2 Topologische Analyse von Me_2NbCl_3	56
5.3 Topologische Analyse von Me_3ReO_2	61
5.4 Hexakoordinierte d^0 - und d^1 -Komplexe.....	69
6 Ligandeninduzierte Ladungskonzentrationen in polymeren Rheniumoxiden.	77
6.1 Methyltrioxorhenium.....	79
6.2 Methyltrioxotechnetium.....	81
6.3 Mehrkernige $\text{Me}_x\text{Re}_y\text{O}_z$ – Komplexe mit Re – Re-Bindungen.....	86
6.3.1 Topologie der Elektronendichte von $\text{Me}_4\text{Re}_2\text{O}_4$	87
6.4 Polymeres Methyltrioxorhenium.....	101
6.5 Weiterentwicklung des Strukturmodells für <i>poly</i> -MTO.....	104
6.5.1 Molekulare Strukturmodelle für <i>poly</i> -MTO.....	104
6.5.2 Zweidimensionale periodische Strukturmodelle für <i>poly</i> -MTO.....	115
6.5.3 Vergleich der Struktur von <i>poly</i> -MTO mit anderen Übergangsmetalloxiden.....	133
7 Untersuchung der Bindungsverhältnisse in Nickel-η^2 Olefinkomplexen.....	137
7.1 M-(η^2 -Ligand)-Komplexe.....	137
7.2 Das Dewar-Chatt-Duncanson-Modell.....	138

7.3 Ladungsdichtestudie an $\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{dbpe}$	144
8 Untersuchung der Bindungsverhältnisse in $\text{Mn}(\eta^2\text{-SiH})$-Komplexen.....	153
9 Experimenteller Teil.....	163
9.1 Instrumentierung.....	163
9.2 Modellsysteme MgH^+ 7 und CaH^+ 8.....	175
9.3 Pentakoordinierte d^0 -Komplexe.....	176
9.3.1 Röntgenbeugungsstudie von $(\text{CH}_3)_3\text{NbCl}_2$ 5.....	176
9.3.2 DFT-Rechnungen.....	178
9.4 Rheniumverbindungen.....	179
9.4.1 DFT-Rechnungen.....	179
9.5 Nickel Olefinkomplexe.....	180
9.5.1 Röntgenbeugungsstudie von $(\text{C}_2\text{H}_4\text{Ni}\{(\text{Me}_3\text{C})\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{CMe}_3)\})$ 30.....	180
9.5.2 DFT-Rechnungen.....	188
9.6 $\text{Mn}(\eta^2\text{-SiH})$ -Komplexe.....	188
9.6.1 Röntgenbeugungsstudie von $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2\text{HSiFPh}_2$ 36.....	188
9.6.2 DFT-Rechnungen.....	194
10 Zusammenfassung.....	195
11 Tabellarischer Anhang.....	203
12 Übersicht der Verbindungen.....	217
13 Literaturverzeichnis.....	219
14 Liste der Publikationen.....	229
15 Danksagungen.....	231
16 Curriculum Vitae.....	233

1 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

2e3z-Bindung	Zweielektronen-Dreizentrenbindung
ADP	atomarer Auslenkungsparameter (engl.: <i>anisotropic displacement parameter</i>)
AIM	Atome in Molekülen (engl.: <i>atoms in molecules</i>)
BCC	bindende Ladungskonzentration (engl.: <i>bonding charge concentration</i>)
BCP	bindungskritischer Punkt (engl.: <i>bond critical point</i>)
CC	Ladungskonzentration (engl.: <i>charge concentration</i>)
CCD	Charged Coupled Device
CD	Ladungsverarmung (engl.: <i>charge depletion</i>)
COD	1,5-Cyclooctadien
CSD	Cambridge-Strukturdatenbank (engl.: <i>Cambridge Structural Database</i>)
dbpe	1,2-bis(di-butylphosphino)ethan
DCD-Modell	Dewar-Chatt-Duncanson-Modell
DFT	Dichtefunktional-Theorie
EBT	kantenüberkappter Tetraeder (engl.: <i>edge-bridged tetrahedron</i>)
EHT	erweiterte Hückel-Theorie (engl.: <i>extended Hückel theory</i>)
FRMII	Forschungsreaktor München II
GED	Gasphasenelektronenbeugung (engl.: <i>gas phase electron diffraction</i>)
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (engl.: <i>highest occupied molecular orbital</i>)
IAM	Modell unabhängiger Atome (engl.: <i>independent atom model</i>)
LICC	ligandeninduzierte Ladungskonzentration (engl.: <i>ligand induced charge concentration</i>)

LOCC	dem Liganden gegenüberliegende Ladungskonzentration (engl.: <i>ligand opposed charge concentration</i>)
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl.: <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
MO	Molekülorbital
NBO	natürliches Bindungsorbital (engl.: <i>natural bond orbital</i>)
NHO	natürliches Hybridorbital (engl.: <i>natural hybride orbital</i>)
RCP	ringkritischer Punkt (engl.: <i>ring critical point</i>)
RESI	<i>Reciprocal Space Investigator</i>
SPY	quadratisch-pyramidal (engl.: <i>square pyramidal</i>)
TBP	trigonal-bipyramidal
TMEDA	Tetramethylethyldiamin
VB-Theorie	Valenzbindungstheorie (engl.: <i>valence bond theory</i>)
VCC	Ladungskonzentrationen der Valenzschale (engl.: <i>valence shell charge concentration</i>)
VE	Valenzelektronen
VSEPR-Modell	Modell der elektrostatischen Valenzelektronenpaar-Abstoßung (engl.: <i>valence shell electron pair repulsion model</i>)

2 Motivation und Zielsetzung

Seit den ersten Röntgenbeugungsstudien Max von Laues im Jahre 1912 hat sich die Röntgenstrukturanalyse zu einer „Routinemethode“ entwickelt, mit der inzwischen alleine etwa 230000 (metall)organische Verbindungen strukturell charakterisiert wurden [1,2,3,4]. Mit der Entwicklung neuer experimenteller Techniken und neuartiger Detektorsysteme wie z.B. Drehanodenröntgenquellen und Flächendetektoren wurde eine immer schnellere und vor allem präzisere Bestimmung der Bragg-Intensitäten möglich. Diese technische Weiterentwicklung erlaubt heute eine detailliertere Auswertung der Beugungsdaten, die über die Bestimmung der Atomkoordinaten und thermischen Auslenkungsparameter hinausgeht. Voraussetzung hierfür ist ein theoretisches Modell zur Beschreibung der Elektronendichteverteilung in einem Kristall, welches Bindungseinflüsse und Ladungstransfer zwischen Atomen berücksichtigt. Die Annahme von Atomen als neutrale, sphärisch symmetrische Kugeln bildet jedoch seit ihrer Einführung die Grundlage der Röntgenstrukturanalyse im Rahmen des Modells unabhängiger Atome (engl.: *independent atom model*, IAM-Modell). Die Unzulänglichkeiten dieses Modells werden z.B. durch die in Röntgenbeugungsexperimenten systematisch zu kurzen C-H-Abstände verdeutlicht. Die Verschiebung der Elektronendichte eines Wasserstoffatoms in Richtung der kovalenten Bindung bewirkt durch die fehlenden inneren Elektronenschalen eine Verschiebung des Ladungsdichteschwerpunkts und täuscht so eine scheinbar verkürzte Bindung vor. Die dadurch auftretenden Fehler liegen weit über den üblichen Standardabweichungen von Röntgenstrukturen. In Saccharose weichen z.B. die mittleren C-H-Bindungslängen aus Neutronen- bzw. Röntgenbeugungsexperimenten um 0.13(1) Å voneinander ab [5].

Eine präzisere Beschreibung der Elektronendichteverteilung liefert der von Hansen und Coppens entwickelte Multipolformalismus (siehe Kap. 9.5.1) [6]. Im Rahmen dieses Modells werden sowohl asphärische Elektronendichtebeiträge als auch der Ladungstransfer zwischen Atomen berücksichtigt. Dadurch lassen sich neben der reinen Bestimmung von Atompositionen und thermischen Auslenkungsparametern auch Details der elektronischen Struktur auswerten und Größen wie z.B.

Dipolmomente aus Röntgenbeugungsexperimenten bestimmen.

Das Handwerkzeug zur Analyse der totalen Ladungsdichte lieferte R. Bader mit der „*Quantum Theory of Atoms in Molecules*“ (QTAM) [7]. Die im Rahmen dieser Theorie eingeführte Analyse der Topologie der Ladungsdichte liefert eine präzise physikalische Definition von Begriffen wie atomarer Ladung und Bindungsordnung. Von zentraler Bedeutung ist neben der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ selbst die Analyse des Gradienten $\nabla\rho(\mathbf{r})$ bzw. des Laplaceoperators $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ der Elektronendichteverteilung. Wie in Kap. 3.1 ausgeführt wird, können durch die Berechnung des Laplaceoperators $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ Lokalisierungsphänomene in der Dichteverteilung sichtbar gemacht werden, die in der Ladungsdichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ durch den dominierenden Beitrag der Rumpfelektronenschalen verdeckt werden.

Bei der topologischen Analyse des Laplaceoperators der Elektronendichte können dadurch so genannte lokale Ladungskonzentrationen in der Valenzschale von Atomen beobachtet werden. Diese Regionen, an denen $\rho(\mathbf{r})$ lokal konzentriert ist, treten in der Valenzschale von Atomen in Molekülen auf. Dabei besteht ein grundlegender Unterschied zwischen den Ladungskonzentrationen der Hauptgruppen- und der Nebengruppenelemente: Während bei den Hauptgruppenelementen die lokalen Konzentrationen in Richtung der jeweiligen Bindungspartner oder im Bereich freier Elektronenpaardomänen beobachtet werden, findet man für Übergangsmetallverbindungen auch auf der dem Liganden abgewandten Seite des Zentralmetalls lokale Ladungskonzentrationen in der Valenzdichte. Die ersten Vorhersagen lokaler Ladungskonzentrationen basierten auf theoretisch bestimmten Elektronendichteverteilungen und sind von Experimentatoren anfangs angezweifelt worden.

Noch 2003 folgerte Seppelt, dass „abgesehen davon, dass sie (die Ladungskonzentrationen) experimentell noch nie beobachtet wurden, aufwändige theoretische Modelle (zur Bestimmung der Ladungskonzentrationen) nötig sind“ [8]. Spätestens aber seit den Arbeiten von Scherer *et al.*, in denen die Präsenz lokaler Ladungskonzentrationen auch in experimentell bestimmten Elektronendichte-

verteilungen nachgewiesen wurde, werden lokale Konzentrationen in der Valenzelektronendichte gebundener Atome auf ihren Einfluss bezüglich der Molekülstruktur untersucht [9].

Eine bedeutende Anwendung fand die QTAM bei der Entwicklung einer physikalischen Grundlage für das bis dahin rein empirisch begründete VSEPR-Konzept von Gillespie und Nyholm (siehe Abschnitt 3.1) [10]. Das so erweiterte *Domänenmodell des VSEPR-Konzepts* (engl.: *valence shell electron pair repulsion*) lässt sich jedoch nicht nur auf Nichtmetallverbindungen der Hauptgruppenelemente, sondern auch auf Verbindungen mit Metallatomen der Haupt- und Nebengruppen zur Strukturvorhersage anwenden [11]. So können mit Hilfe des erweiterten VSEPR-Modells auch die Strukturen der Erdalkalidihalogenide wie z.B. CaF_2 und SrF_2 erklärt werden, die nicht die zunächst erwarteten linearen Strukturen zeigen, sondern einen X-M-X-Winkel von $133\text{--}155^\circ$ bzw. $108\text{--}135^\circ$ aufweisen (siehe Abschnitt 3.2) [12,13]. Die Situation in Übergangsmetallverbindungen ist naturgemäß durch die Beteiligung von *d*-Orbitalen komplexer. Hier findet man eine Vielzahl von sog. *non-VSEPR*-Verbindungen (siehe Abschnitt 3.2). So zeigt z.B. das in Abschnitt 5.4 diskutierte $\text{W}(\text{Me})_6$ keine oktaedrische Geometrie, sondern es liegt vielmehr eine verzerrt, trigonal-prismatische Koordination des Metallatoms vor [14]. Für die Vorhersage solcher Strukturen ist die Analyse der Topologie des Laplaceoperators der Elektronendichte und das Auftreten ligandeninduzierter Ladungskonzentrationen (siehe Kap. 3.1) von zentraler Bedeutung. Wichtig für die Strukturvorhersage ist dabei zunächst ein klares Verständnis der Ursachen und Auswirkungen solcher Ladungskonzentrationen. Dazu gibt es in der Literatur bisher kein schlüssiges Konzept. Bader *et al.* schreiben die lokalen Konzentrationen in den Valenzschalen von Übergangsmetallatomen dem „*outermost core*“ zu, d.h. also der äußersten, abgeschlossenen Schale [11,15]. Thiel und Jonas haben aber gezeigt, dass sich in quantenchemischen Rechnungen selbst unter Verwendung von effektiven Kernpotentialen, welche die Kernschalen komplett umfassen, Ladungskonzentrationen finden lassen. Bader *et al.* haben daraufhin die lokalen

Ladungskonzentrationen als Verzerrungen der „effektiven“ Valenzelektronendichte beschrieben, die räumlich an den Orten der äußeren Kernschalen sichtbar werden [16]. Mit dieser Beschreibung wird aber weder eine Erklärung für die Ursachen der Ladungskonzentrationen gegeben, noch liefert sie eine Grundlage für die Vorhersage möglicher Auswirkungen auf die Geometrie und elektronische Struktur von Molekülen und Festkörperverbindungen.

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wird daher ein Konzept entwickelt, mit dem sich die Ursachen, die Natur, die räumliche Lage und die Auswirkungen lokaler Ladungskonzentrationen in der Valenzdichte von Übergangsmetallatomen genauer beschreiben lassen. Dieses Modell wird in Kapitel 4 zunächst anhand der einfachen Modellsysteme MgH^+ und CaH^+ entwickelt und anschließend auf zwei komplexere Systeme, die pentakoordinierten Übergangsmetallkomplexe Me_2NbCl_3 und Me_3NbCl_2 , übertragen. Diese beiden pentakoordinierten Komplexe weisen Strukturen auf, die nicht mit den Vorhersagen des VSEPR-Konzepts in Einklang stehen [17].

Dabei stellen fünffach koordinierte Metallkomplexe eine besondere Herausforderung für eine Strukturvorhersage dar, da in solchen Verbindungen keine Geometrie existiert, in der sich alle fünf Liganden in äquivalenten Positionen befinden. Sowohl in der vom VSEPR-Modell vorhergesagten trigonal-bipyramidalen Geometrie als auch in der alternativ möglichen, quadratisch-pyramidalen Anordnung ergeben sich zwei unterschiedliche chemische Umgebungen für die Liganden. Die daraus resultierende hohe Flexibilität der pentakoordinierten Übergangsmetallverbindungen kommt in der von Berry beschriebenen Pseudorotation zum Ausdruck [18], wie sie z.B. für das Me_3NbCl_2 beobachtet wird (siehe Kap. 5). Bei Systemen wie z.B. dem Me_3ReO_2 treten zudem verzerrte Geometrien auf, die entlang eines von Ward diskutierten *reversed Berry* Pfades verlaufen [19]. Dabei erfolgt die Verkippung der axialen Liganden nicht entlang der Berry-Pseudorotationskoordinate, sondern vielmehr in die entgegengesetzte Richtung. Dabei verzerren die axialen Liganden einer trigonalen Bipyramide gerade in Richtung einer der äquatorialen Liganden.

Durch eine detaillierte Analyse der totalen Elektronendichte lassen sich die Geometrien solcher *non*-VSEPR-Verbindungen aufgrund der Verzerrungen der Valenzdichteverteilung des Übergangsmetallzentrums eindeutig erklären und somit in Zukunft vorhersagen. Dabei verknüpft die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Methode der „partiellen“ topologischen Analyse die Methoden der Molekülorbital-Theorie (MO-Theorie) mit einer detaillierten Studie der als Observablen zugänglichen totalen Elektronendichte eines Systems. Damit werden zwei Ansätze verbunden, die in der Literatur z.B. von R. Bader und G. Frenking derzeit kontrovers diskutiert werden [20,21]. Dabei steht die Frage in Vordergrund, welcher von beiden Ansätzen ein sowohl chemisch als auch physikalisch und quantentheoretisch korrektes Bild der chemischen Bindung liefert. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird ein Zusammenhang zwischen diesen beiden Positionen herausgearbeitet. Dabei wird die Partitionierung der Wellenfunktion in einzelne Orbitale dazu benutzt, die z.T. komplexen Polarisationsmuster in der Valenzschale der Metallatome in Übergangsmetallkomplexen in die zugrunde liegenden Bindungsanteile zu zerlegen. Damit wird es möglich, die Einflüsse der einzelnen Bindungen, die Liganden mit dem Zentralatom eingehen, zu separieren und die Auswirkungen der durch die jeweilige Bindungsbildung hervorgerufenen lokalen Ladungskonzentrationen auf die Molekülgeometrie zu untersuchen.

Die im ersten Teil der vorliegenden Arbeit an d^0 -Systemen entwickelten Konzepte werden im Anschluss (siehe Kap. 5.4) auf d^1 -Systeme übertragen und der erweiterte Einfluss zusätzlicher d -Elektronen in der Valenzschale von Metallatomen untersucht. Dabei wird sich zeigen, dass der Einfluss eines freien d -Elektrons auf die Molekülgeometrie eindeutig aus dem Polarisationsmuster der Ladungskonzentrationen am Zentralmetall hervorgeht. Die komplizierteren Polarisationsmuster dieser d^n -Systeme ($1 \leq n \leq 10$) lassen sich dabei mittels MO-Partitionierung der Wellenfunktion so zerlegen, dass der Ursprung der einzelnen Ladungskonzentrationen in der Valenzdichte eindeutig zuzuordnen ist. In komplexeren Modellsystemen wurde alternativ zum MO-Konzept auf die

Entwicklung der Wellenfunktion in sog. NBOs (engl.: *natural bonding orbitals*) zurückgegriffen.

Die Ergebnisse der Kapitel 3 bis 5 dienen als Vorarbeiten zur Untersuchung der Auswirkung von Ladungskonzentrationen in Festkörpern in Kap. 6. Als Beispielverbindung dient hier ein Polymer des Methyltrioxorheniums $(\text{CH}_3)\text{ReO}_3$. Nach einer topologischen Analyse des molekularen Monomers werden die in den vorangehenden Abschnitten entwickelten Konzepte zunächst auf molekulare Modellcluster und schließlich auf die eigentliche Festkörperverbindung, das sog. „*poly*-MTO“ übertragen [22]. Die zentralen Fragestellungen sind dabei, in wieweit sich Ladungskonzentrationen auch im Polymer als strukturbestimmend erweisen und ob ihre Größe und Lage Signatur von Lokalisierungsphänomenen und mit den elektrischen Transporteigenschaften des Polymers korreliert sind. Zu diesem Zweck wurden neben den topologischen Analysen der Elektronendichte und des Laplaceoperators der Elektronendichte auch Bandstrukturechnungen an einem dreidimensionalen Modellsystem des *poly*-MTO durchgeführt.

Neben ihren Einflüssen auf die Molekülgeometrie lassen sich die lokalen Ladungskonzentrationen zusätzlich zur Untersuchung der Bindungsverhältnisse nutzen. Da sie, wie in Kap. 4 gezeigt wird, integraler Bestandteil chemischer Bindungen sind, lässt sich aus dem Polarisationsmuster eines Atoms auf dessen Bindungsverhältnisse zurück schließen. Von besonderem Interesse ist die Untersuchung schwacher, nichtkonventioneller Bindungen, wie sie z.B. in den in Kap. 7 diskutierten Metall-Olefinkomplexen und den in Kap. 8 diskutierten $(\eta^2\text{-SiH})$ Mn-Komplexen auftreten.

Die Koordination eines Olefins an ein Übergangsmetallatom wird nach dem Dewar-Chatt-Duncanson Modell beschrieben, in dem zwischen einer $\text{M}-(\text{C}=\text{C})$ σ -Bindung und einem π -Rückbindungsanteil unterschieden wird [23,24]. In der Literatur wird dabei die Frage diskutiert, ob und in welchem Maße es neben einer elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Metall und Olefinligand zusätzliche kovalente Bindungsanteile gibt. Diese Frage haben z.B. Macchi *et al.* in einer vor kurzem

veröffentlichten Ladungsdichtestudie an dem Komplex $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (COD = Cyclooctadien) untersucht [25]. Die Autoren haben dabei den Verlauf des zwischen dem Liganden und dem Metallatom gefundenen Bindungspfades als Kriterium für die Unterscheidung von σ - und π -Wechselwirkungen zwischen Metall und Ligand vorgeschlagen. Wie in Kap. 7.3 anhand einer experimentellen und theoretischen Ladungsdichtestudie an $[\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{dbpe}]$ (dbpe = 1,2-bis(di-butylphosphino)ethan) gezeigt wird, liefert die Untersuchung des komplexen Bindungspfadverlaufes aber nur unzureichende Informationen über die tatsächlichen Bindungsverhältnisse. Die zusätzliche Analyse der in diesen Komplexen auftretenden Ladungskonzentrationen erlaubt auch in diesem komplexen Modellsystem eine umfassendere und eindeutige Beschreibung der Metall-Olefin-Wechselwirkung.

Dies gilt in gleichem Maße für die $(\eta^2\text{-SiH})\text{Mn}$ -Wechselwirkung in Silan-Komplexen des Mangans, die in Kap. 8 diskutiert wird. Die Topologie des Laplaceoperators der Elektronendichte wurde in der Vergangenheit schon dazu verwendet, ein neues Bindungskonzept für C-H-agostische Bindungen zu entwickeln. Scherer *et al.* konnten zeigen, dass die agostische Wechselwirkung keine Bindung zwischen dem Zentralmetallatom und dem agostischen Wasserstoffatom voraussetzt, sondern vielmehr das Ergebnis einer weit reichenden Ladungsdelokalisierung entlang des Kohlenwasserstoffgerüsts der $\sigma(\text{M-C})$ gebundenen Alkyl liganden darstellt [26]. Analoge Verbindungen des Typs $(\eta^2\text{-SiH})\text{M}$ wurden bisher nicht in gleicher Weise analysiert.

Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit die experimentell und theoretisch bestimmten Elektronendichten der Komplexe $[\text{MeCpMn}(\text{CO})_2\text{Si}(\text{H})_2(\text{Ph})_2]$ und $[\text{MeCpMn}(\text{CO})_2\text{SiHF}(\text{Ph})_2]$ untersucht. Beide Verbindungen stellen eine Zwischenstufe auf dem Weg der vollständigen oxidativen Addition des H-SiR_3 Fragments (R = funktionelle Gruppe) an das Mn-Atom dar. Die genauen Bindungsverhältnisse werden in der Literatur auf Basis von PE-spektroskopischen Untersuchungen, T^1 -NMR-Studien und quantenchemischen Rechnungen kontrovers diskutiert [27]. Im Gegensatz zu den C-H-agostischen Systemen ist die Si-H-

Bindung durch den stärker elektropositiven Charakter des Siliciums polar und wird dadurch deutlich leichter aktiviert. Gleichzeitig führt die im Vergleich zu Kohlenstoff geringere Elektronegativität des Siliciums zu einer höheren Tendenz, hyper-koordinierte Verbindungen auszubilden. Diese zusätzliche Flexibilität erschwert eine detaillierte Beschreibung der Bindungsverhältnisse in solchen Systemen. Wie in Kap. 8 diskutiert wird, stellt auch hier die Analyse der Topologie des Laplaceoperators der Elektronendichte $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ bzw. der auftretenden Ladungskonzentrationen ein empfindliches Kriterium dar, um die Frage nach dem Verlauf der oxidativen Addition des H-SiR_3 an das Mn-Metallzentrum zu klären.

3 Das VSEPR-Konzept

Die Vorhersage von Molekülgeometrien ist eine wichtige Aufgabe von Bindungsmodellen in der Chemie. Weit verbreitet ist in diesem Zusammenhang das *Valence Shell Electron Pair Repulsion*-Modell (VSEPR-Modell, auch als Nyholm-Gillespie-Modell bezeichnet) [28]. Dieses von Sidgwick und Powell 1940 eingeführte und von Gillespie und Nyholm ausgearbeitete Modell erlaubt die Vorhersage vieler Molekülstrukturen aufgrund der Anordnung der Bindungselektronenpaare in der Valenzumgebung eines Zentralatoms [29,30].

Das VSEPR-Modell stellt eine Erweiterung des Lewis-Konzepts dar, das 1916 von G.N. Lewis veröffentlicht wurde [31]. Lewis schlug erstmals vor, dass eine kovalente Bindung zwischen zwei Atomen durch ein gemeinsames Elektronenpaar der Bindungspartner gebildet wird. Aus diesem Konzept gingen die heute immer noch gebräuchlichen Lewis-Strichformeln hervor, in denen bindende und freie Elektronenpaare durch Striche gekennzeichnet werden.

Lewis konnte seinerzeit nicht erklären, warum sich die Elektronen zu Paaren zusammenschließen, trotzdem legten Sidgwick und Powell auf der Basis dieser Arbeiten die Grundlage für das spätere VSEPR-Konzept. Die elektrostatische Abstoßung zwischen den Elektronenpaaren in der Valenzschale der Atome sollte dazu führen, dass sich die Elektronenpaare möglichst weit voneinander entfernen. Stellt man jedes bindende Elektronenpaar dabei als einen Punkt dar, führt die Anordnung dieser Punkte auf einer Kugeloberfläche für Verbindungen der Klassen AX_2 , AX_3 , AX_4 und AX_6 zur Ausbildung der in Abb. 1 dargestellten Strukturen. Zwei Elektronenpaare bilden demnach eine lineare Anordnung, drei eine dreieckige Anordnung, vier einen Tetraeder und sechs einen Oktaeder. Die sich so ergebenden regelmäßigen Polyeder stellen die Basis der durch das VSEPR-Konzept vorhergesagten Molekülstrukturen dar.

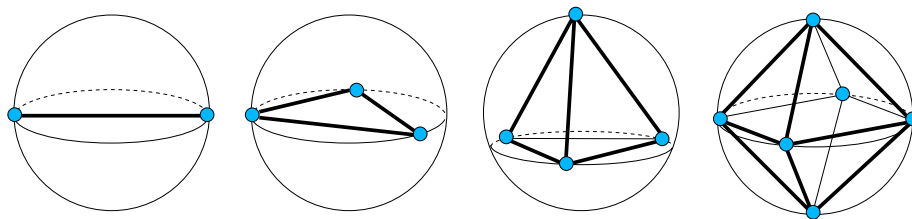


Abbildung 1: Schematische Darstellung der energetisch günstigsten Anordnung von 2, 3, 4 und 6 Elektronenpaaren auf einer Kugeloberfläche.

Eine Erklärung für die von Lewis postulierten Elektronenpaare ergab sich erst später auf der Grundlage der Quantenmechanik. Sie lieferte in Form des Pauli-Prinzips die physikalische Basis für die Annahme von Elektronenpaaren und damit für das darauf basierende VSEPR-Konzept [32].

Das Pauli-Prinzip in seiner allgemeinsten Form besagt, dass wenn die Bezeichnung zweier beliebiger identischer Fermionen in einem System vertauscht wird, die Gesamtwellenfunktion des Systems das Vorzeichen wechseln muss. Da Elektronen Fermionen sind, muss also die Gesamtwellenfunktion eines Atoms bzw. Moleküls antisymmetrisch bezüglich des Vertauschens zweier Elektronen sein. Diese Formulierung des Pauli-Prinzips gilt allgemein für das Vertauschen zweier Elektronen eines Systems, unabhängig davon, ob sie sich in ein und demselben Orbital befinden oder nicht. Ein Spezialfall des Pauli-Prinzips, das Pauli-Ausschlussprinzip, entsteht dann, wenn sich die beiden betrachteten Elektronen im selben (räumlichen) Orbital befinden. In diesem Fall erfüllt nur eine der vier grundsätzlich möglichen Spinkombinationen

$$\sigma(1,2)_{\alpha} = \alpha(1)\alpha(2)$$

$$\sigma(1,2)_{\beta} = \beta(1)\beta(2)$$

$$\sigma(1,2)_{+} = \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)$$

$$\sigma(1,2)_{-} = \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)$$

das allgemeine Pauli-Prinzip, da beim Vertauschen der Elektronen 1 und 2 nur für $\sigma(1,2)$ gilt

$$\sigma(2,1) = -\sigma(1,2)$$

wodurch die Gesamtwellenfunktion als Produkt des räumlichen Anteils $\Psi(1)\Psi(2)$ und des Spinanteils $\sigma(1,2)$ antisymmetrisch bezüglich des Vertauschens der beiden Elektronen ist.

So ergibt sich die häufig anzutreffende Formulierung des Pauli-Ausschlussprinzips, dass maximal nur zwei Elektronen ein Orbital besetzen können bzw. dass niemals zwei Elektronen eines Systems in allen Quantenzahlen übereinstimmen können. Dies hat zur Folge, dass es eine hohe Wahrscheinlichkeit gibt, zwei Elektronen gleichen Spins weit voneinander entfernt vorzufinden, aber nur eine geringe Wahrscheinlichkeit, dass sich diese beiden Elektronen räumlich nahe beieinander befinden. Diese scheinbar zwischen Elektronen gleichen Spins zusätzlich wirkende „Kraft“ wird als *Pauli-Abstoßung* bezeichnet. Der Bereich reduzierter Aufenthaltswahrscheinlichkeit für ein Elektron gleichen Spins in der direkten Umgebung eines anderen Elektrons bezeichnet man als *Fermi-Loch*.

Anschaulich bedeutet dies z.B. für ein hypothetisches zweidimensionales System mit sechs Elektronen, dass sich nach dem Konzept von *Lewis* die drei Elektronen mit α -Spin zu einem Dreieck anordnen werden, wodurch sie räumlich möglichst weit voneinander entfernt sind (siehe Abb. 2, links). Gleiches gilt für die drei Elektronen mit β -Spin (Abb. 2, mitte). Diese beiden Dreiecke werden sich nun aufgrund der elektrostatischen Abstoßung zwischen allen Elektronen zu einem Sechseck anordnen, in dem alle Elektronen untereinander einen maximalen Abstand haben (Abb. 2, rechts).

In einem freien Atom gibt es keine Vorzugsorientierung der beiden gekoppelten Dreiecke, so dass im zeitlichen Mittel eine in diesem Beispiel kreisförmige, im allgemeinen dreidimensionalen Fall kugelförmige Elektronenverteilung resultiert. Dies ändert sich, wenn eine kovalente Bindung zu einem zweiten Atom aufgebaut wird.

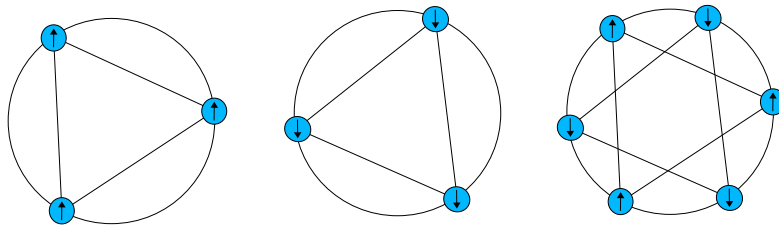


Abbildung 2: Darstellung der energetisch günstigsten Anordnung von drei ungepaarten Elektronen mit up- (links) und down-Spin (mitte) in einem fiktiven zweidimensionalen System. Rechts beide Dreiecke mit up- und down-Spin in einem System.

Dabei werden die Elektronen des Zentralatoms vom Liganden L angezogen und bilden ein bindendes Elektronenpaar in der Bindungsregion zwischen dem Zentralatom und L. Anschaulich gesprochen bedeutet dies, dass die beiden Dreiecke aus Abb. 2 (rechts) so gegeneinander verdreht werden, dass sie zur Deckung kommen (siehe Abb. 3). Dadurch bilden sich nach Lewis ein bindendes Elektronenpaar in der Region zwischen dem Zentralatom und L und gleichzeitig zwei freie Elektronenpaare, die aufgrund der gegenseitigen Pauli-Abstoßung in einem bestimmten Raum, den Elektronenpaardomänen, in der Valenzschale des Zentralatoms lokalisiert sind. Diese Domänen besitzen zudem aufgrund der Coulombabstoßung zwischen den Elektronen der Elektronen eines Elektronenpaares eine gewisse räumliche Ausdehnung.

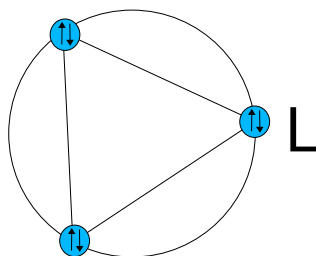


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Ausbildung von Elektronenpaaren bei der Bindung eines Atoms an einen Bindungspartner L.

Nach dem VSEPR-Konzept gelten nun einige einfache Grundregeln:

- (i) Die Elektronenpaardomänen ordnen sich so an, dass der Abstand zwischen ihnen maximal ist.
- (ii) Der sterische Anspruch der Domäne eines freien Elektronenpaars ist größer als der eines einfach gebundenen Elektronenpaars.
- (iii) Der Raumbedarf der Domäne eines bindenden Elektronenpaars sinkt mit zunehmender Elektronegativität des Liganden.
- (iv) Der Raumbedarf einer Mehrfachbindungsdomäne ist größer als der einer einfach bindenden Domäne und steigt mit der Bindungsordnung an.

Die erste dieser Regeln leitet sich direkt aus der bisherigen Diskussion ab. Die zweite Regel ist damit zu begründen, dass ein freies Elektronenpaar sich nur im Coulombfeld eines Atomkerns aufhält, während ein bindendes Elektronenpaar eine anziehende Wechselwirkung von zwei Atomkernen erfährt. Durch die Coulombanziehung des zweiten Kerns wird Elektronendichte in den Bindungsbereich verschoben, so dass der sterische Anspruch der bindenden Elektronenpaardomäne verglichen zu dem eines vollständig in der Valenzschale des Zentralatoms lokalisierten Elektronenpaars sinkt. Die gleiche Argumentation lässt sich auf Regel (iii) übertragen, da durch eine steigende Elektronegativität des Liganden größere Anteile des bindenden Elektronenpaars vom Zentralatom in Richtung des Liganden abgezogen werden. Dadurch sinkt wiederum der sterische Anspruch der Elektronenpaardomäne in der Valenzschale des Zentralatoms. Regel (iv) ergibt sich gerade aus der umgekehrten Argumentation, wonach in einer Bindung mit steigender Bindungsordnung immer mehr Elektronendichte im Bindungsbereich lokalisiert wird. Dies wirkt sich in der Valenzschale des Zentralatoms durch einen höheren sterischen Anspruch einer Doppelbindungsdomäne verglichen mit einer Einfachbindungsdomäne aus.

Auf der Basis dieser Grundregeln lassen sich viele Molekülstrukturen der Hauptgruppenchemie erklären. Dabei können neben der Vorhersage der generellen Koordinationsgeometrie auch Aussagen über die Anordnung der Liganden in heteroleptischen Verbindungen sowie qualitative Aussagen über die zu erwartenden Bindungslängen und -winkel gemacht werden. Z.B. ergibt sich für das OSF_4 die Vorhersage, dass der doppelt gebundene Oxo-Ligand aufgrund seines größeren Platzbedarfes eine sterisch weniger überfrachtete äquatoriale Position in einer trigonal bipyramidalen Geometrie einnimmt. Zudem ist zu erwarten, dass der Winkel zwischen den beiden äquatorialen Fluor-Liganden kleiner ist als 120° und die axialen Fluor-Liganden einen Winkel $>90^\circ$ zum Sauerstoffatom bilden. GED-Experimente bestätigen diese Vorhersage, es wurde ein $\text{F}_{\text{äq}}\text{-S-F}_{\text{äq}}$ -Winkel von $112.8(4)^\circ$ und ein O-S-F_{ax} -Winkel von $97.7(1)^\circ$ gefunden [33]. Dennoch zeigt schon dieses relativ einfache Molekül die Schwierigkeiten auf, die bei der Bestimmung der Strukturen fünffachkoordinierter Verbindungen auftreten; der endgültigen Bestätigung des VSEPR-Modells ging hier eine mehrjährige Diskussion voraus [33,34,35].

3.1 Das erweiterte VSEPR-Konzept

Die bisherige Darstellung einer physikalischen Grundlage des VSEPR-Konzeptes stützt sich ausschließlich auf Argumente, die auf theoretischen Überlegungen beruhen. Mit der totalen Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ eines Atoms bzw. Moleküls steht aber eine Observable zur Verfügung, anhand derer eine experimentelle Überprüfung möglich ist. Wenn sich Elektronen tatsächlich zu räumlich voneinander getrennten Paaren zusammenschließen, wie dies in dem anschaulichen Lewis-Modellbild zu Beginn des Kapitels diskutiert wurde, sollten sich dafür Belege in der totalen Elektronendichte eines Atoms bzw. Moleküls finden. Die Werkzeuge für eine solche Untersuchung lieferte Bader mit der von ihm entwickelten Theorie der „Atome in Molekülen“ (*engl.*: atoms in molecules, AIM) [7].

EXKURS: Die AIM-Theorie

Ausgangspunkt von Baders Überlegungen bei der Entwicklung der AIM-Theorie war die Frage, ob sich die Eigenschaften eines Moleküls als Summe der Eigenschaften der Atome, aus denen es aufgebaut ist, beschreiben lässt. Um diese Frage beantworten zu können, ist zunächst die Definition eines Atoms nötig. Eine zentrale Rolle spielt dabei die Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ eines Moleküls. Sie berechnet sich aus der Wahrscheinlichkeit P , ein Elektron in einem Volumenelement $d\tau_1$ vorzufinden:

$$P(x, y, z) = \sum (\text{Spinkoordinaten}) \left\{ \int d\tau_2 \int d\tau_3 \dots \int d\tau_N \Psi^* \Psi \right\} d\tau_1$$

Dabei wird $P(x, y, z)$ durch die Summation unabhängig von den Spinkoordinaten der Elektronen und die Integration erfolgt über die Ortskoordinaten aller außer einem Elektron. Durch Multiplikation mit der Gesamtzahl der Elektronen N erhält man die Wahrscheinlichkeit, irgendeines der Elektronen in dem Volumenelement $d\tau_1$ vorzufinden:

$$\rho(\mathbf{r}) = N P(x, y, z)$$

$\rho(\mathbf{r})$ wird als die Elektronendichteverteilung oder kurz die Elektronendichte des Systems bezeichnet. Sie ist sowohl experimentell aus Röntgen- und Elektronenbeugungsstudien als auch theoretisch aus quantenchemischen Rechnungen zugänglich.

Eine Definition eines Atoms in einem Molekül lässt sich nun aus einer Analyse der Topologie von $\rho(\mathbf{r})$ ableiten. Die topologischen Eigenschaften eines skalaren Feldes wie $\rho(\mathbf{r})$ lassen sich nach Bader durch die Zahl und Art der kritischen Punkte (engl.: critical point, CP) zusammenfassen [7]. An diesen Punkten verschwindet die erste Ableitung von $\rho(\mathbf{r})$, d.h. es handelt sich um Maxima, Sattelpunkte oder Minima in $\rho(\mathbf{r})$. Klassifiziert werden diese Extremstellen über die 3×3 Hesse-Matrix $H(\mathbf{r})$, welche

die neun zweiten Ableitungen der Form $\partial^2 \rho(\mathbf{r}) / \partial x_i \partial x_j$ enthält. In ihrer diagonalisierten Form liefert sie die drei Eigenwerte $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ (mit $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$), welche die Krümmung von $\rho(\mathbf{r})$ entlang der Haupt-Krümmungsachsen am Punkt \mathbf{r} angibt. Ein kritischer Punkt in $\rho(\mathbf{r})$ lässt sich durch seinen Rang ω (der Zahl der von Null verschiedenen Eigenwerte) und seiner Signatur σ (der algebraischen Summe der Vorzeichen von λ_i) klassifizieren. Die lokalen Maxima in $\rho(\mathbf{r})$, die man an den Orten der Atomkerne findet, bezeichnet man nach dieser Nomenklatur als (3,-3)-kritische Punkte, da an diesen Stellen die Krümmung in allen drei Raumrichtungen negativ ist ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 < 0$) und damit $\omega=3$ und $\sigma=(-1)+(-1)+(-1) = -3$ ist. Die besondere Bedeutung dieser (3,-3)-kritischen Punkte für die Topologie von $\rho(\mathbf{r})$ kann in einer Darstellung des Gradientenvektorfeldes $\nabla \rho(\mathbf{r})$ veranschaulicht werden (siehe Abb. 4 für das Beispiel eines H_2O -Moleküls).

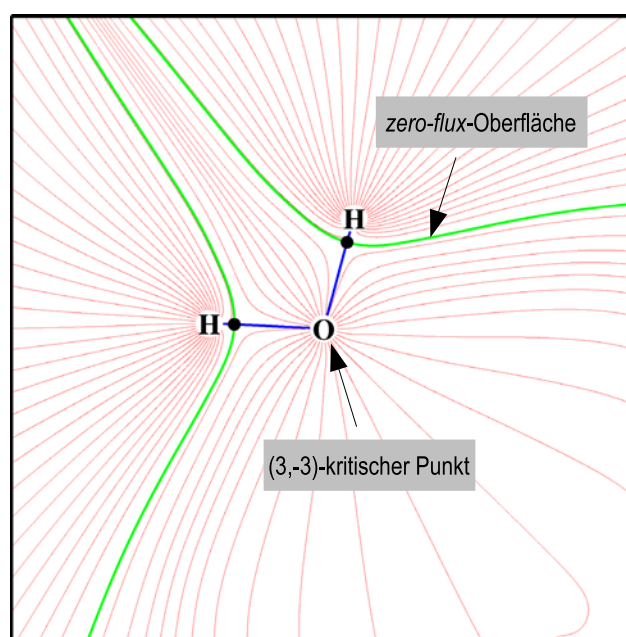


Abbildung 4: Gradientenvektorfeld des H_2O Moleküls in der Molekülebene. Die *zero-flux*-Oberflächen sind als grüne Linien, die BCPs als schwarze Kreise und die Bindungspfade als blaue Linien eingezeichnet.

Die (3,-3)-kritischen Punkte stellen Attraktoren für die Trajektorien des Gradientenvektorfeldes $\nabla \rho(\mathbf{r})$ dar, wobei alle Trajektorien, die an einem dieser

Punkte enden, Bestandteil eines „Bassins“ sind. Dieses „Bassin“ wird durch eine Oberfläche begrenzt, die von keinem Gradientenpfad gekreuzt wird. Aufgrund ihrer Eigenschaft, dass für alle Punkte auf einer solchen Fläche das Skalarprodukt

$$\nabla \rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0$$

verschwindet (wobei $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ ein Normalenvektor zu der oben definierten Fläche ist), wird sie als „zero-flux“-Oberfläche bezeichnet. Sie dient als Begrenzungslinie für das atomare Bassin und definiert so ein Atom in einem Molekül. Durch diese mathematische Definition ist es u.a. möglich, mittels Integration über das Volumen seines atomaren Bassins die Ladung eines Atoms in einem Molekül zu bestimmen.

Neben lokalen Maxima in Form der (3,-3)-kritischen Punkten treten in der Topologie einer dreidimensionalen Elektronendichteverteilung zusätzlich Sattelpunkte und lokale Minima auf. Die eine der zwei Arten von Sattelpunkten ist dadurch charakterisiert, dass zwei negative und ein positiver Eigenwert auftreten, d.h. die Elektronendichte weist am entsprechenden Punkt entlang der Haupt-Krümmungsachsen zwei negative und eine positive Krümmung auf. Diese somit als (3,-1)-CPs zu bezeichnenden Punkte treten an solchen Stellen auf, an denen $\rho(\mathbf{r})$ entlang einer Bindung zwischen zwei Atomen ein Minimum in Bindungsrichtung durchläuft. Sie werden demzufolge als bindungskritische Punkte (engl.: *bond critical points*, BCP) bezeichnet und sind in Abb. 4 durch ausgefüllte schwarze Kreise eingezeichnet. Wie man in der Abbildung erkennt, liegen sie gerade auf der *zero-flux*-Oberfläche und sind der Ursprung zweier Gradientenpfade, die an den beiden benachbarten (3,-3)-kritischen Punkten – den Attraktoren – enden. Diese ausgezeichneten Gradientenpfade (in Abb. 4 blau hervorgehoben) werden im allgemeinen Fall als *atomic interaction lines* bezeichnet und verbinden jeweils zwei Atome, die eine *zero-flux*-Fläche teilen. Befindet sich das Molekül in seiner Grundzustandsgeometrie, so bezeichnet man diese Gradientenpfade als Bindungspfad (engl.: *bond path*, BP). Die Bindungspfade müssen dabei nicht

geradlinig sein, wie dies für das Wassermolekül der Fall ist, sondern können auch gekrümmt verlaufen. Sie folgen dabei dem Maximum der Elektronendichte entlang der Bindung zwischen den beiden Atomen. Der genaue Verlauf der BP lässt dabei Rückschlüsse auf die Natur der jeweiligen Bindung zu (siehe dazu die Diskussion in Kap. 7.3).

Die zweite mögliche Art von Sattelpunkten in $\rho(\mathbf{r})$ wird durch einen negativen und zwei positive Eigenwerte charakterisiert. Diese (3,+1)-CPs treten also auf, wenn die Elektronendichte in einer Richtung ein Minimum darstellt und senkrecht zu dieser Achse abfällt. Ein solches Szenario findet man häufig im Zentrum von zyklischen Strukturen, z.B. im Benzol. Hier findet sich im Zentrum des Rings ein (3,+1)-CP, da der Wert von $\rho(\mathbf{r})$ ausgehend vom CP innerhalb der Ringebene in Richtung des C₆-Rings ansteigt und senkrecht zur Ringebene abfällt. (3,+1)-CPs werden daher als ringkritische Punkte (engl.: *ring critical points*, RCP) bezeichnet. Lokale Minima in $\rho(\mathbf{r})$, an denen alle drei Eigenwerte positiv sind, treten im Inneren von Käfigstrukturen wie dem P₄ auf. Diese (3,+3)-CPs werden demzufolge als käfigkritische Punkte (engl.: *cage critical points*, CCP) bezeichnet.

Neben dieser qualitativen Klassifizierung der kritischen Punkte anhand der Vorzeichen der Eigenwerte der Hesse-Matrix lässt sich die Krümmung von $\rho(\mathbf{r})$ auch entlang des Bindungspfades quantitativ analysieren. Dazu definiert man die *Elliptizität* ϵ als

$$\epsilon = \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right) - 1$$

Da $\lambda_1 \leq \lambda_2$, ist ϵ stets positiv. Für eine zylindersymmetrische Dichteverteilung mit $\lambda_1 = \lambda_2$, d.h. bei einer reinen σ -Bindung, ist am BCP $\epsilon=0$. Für eine π -Bindung ergibt sich am BCP $\epsilon \approx 0.5$. So steigt ϵ am BCP der C-C-Bindung in der Reihe Ethan, Benzol, Ethen von 0.0 über 0.23 auf 0.45 an [36]. Die Elliptizität am BCP liefert demzufolge Hinweise über die Bindungsordnung.

Zusammenfassend liefert die topologische Analyse von $\rho(\mathbf{r})$ also Informationen über die Art der Bindungen in einem Molekül und dient z.B. als Grundlage zur Berechnung atomarer Ladungen. Die Einflüsse der Bindungen auf die Elektronendichteverteilung in der Valenzschale eines Atoms lassen sich hieraus aber nicht ableiten. Die Topologie von $\rho(\mathbf{r})$ wird zu stark von den Maxima an den (3,-3)-Punkten dominiert, um solche schwachen Effekte sichtbar zu machen. Möglich wird die Untersuchung von Verzerrungen der Elektronendichteverteilung in der Valenzschale eines in einem Molekül gebundenen Atoms erst durch die Analyse der Topologie des Laplaceoperators der Elektronendichte $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, die Gegenstand des nächsten Abschnittes ist.

3.1.1 Lokale Ladungskonzentrationen und Elektronenpaardomänen

Wie von Bader *et al.* dargelegt wurde, lassen sich in der Topologie der totalen Elektronendichte auf den ersten Blick keine Anzeichen für eine tatsächliche räumliche Lokalisierung gepaarter Elektronen erkennen [7,10]. An dieser Stelle stößt das zuvor diskutierte Lewis-Konzept der Elektronenpaare offenbar an seine Grenzen und die Grundlage des VSEPR-Modells in der bisherigen anschaulichen Formulierung wird in Frage gestellt. Einen Ausweg schafft hier eine von Bader *et al.* vorgeschlagene Erweiterung des bisherigen Konzeptes [37,38], basierend auf der topologischen Analyse des Laplaceoperators der Elektronendichte,

$$\nabla^2\rho(\mathbf{r})=\frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial z^2}$$

der sich als Spur der diagonalisierten Hesse-Matrix berechnet. In der Folge wird statt $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ selbst das Symbol $L(\mathbf{r})$ für den negativen Laplaceoperator der Elektronendichte ($L(\mathbf{r}) = -\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$) verwendet. $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ als Maß für die Krümmung der Elektronendichte weist, wie im Verlauf der folgenden Diskussion dargelegt wird, ein Minimum an den Stellen auf, an denen die Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ im Mittel einen höheren Wert als an benachbarten Punkten aufweist, d.h. an den Stellen, an denen ihre Krümmung maximal ist. Diese Bereiche, in denen $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ negative Werte annimmt, werden als Bereiche mit *lokal* konzentrierter Ladungsdichte bezeichnet. Orte *maximaler* Ladungskonzentration werden durch $L(\mathbf{r})$ als (3,-3)-CP identifiziert. Die weit reichende Bedeutung von $L(\mathbf{r})$ erschließt sich aus der Verknüpfung dieser Größe mit der elektronischen Energiedichte $E(\mathbf{r})$, definiert als

$$E(\mathbf{r}) = G(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})$$

Dabei ist $V(\mathbf{r})$ die potentielle Energiedichte und $G(\mathbf{r})$ die lokale elektronische kinetische Energiedichte am Punkt \mathbf{r} . Für ein atomares Bassin Ω ergibt die Integration von $G(\mathbf{r})$ über die *zero-flux*-Oberfläche des Bassins die kinetische Energie K , die unter Verwendung atomarer Einheiten definiert ist als

$$K \equiv -\frac{1}{2} \langle \Psi | \nabla^2 | \Psi \rangle$$

Nach Bader gilt nun folgender Zusammenhang [39]:

$$\left(\frac{\hbar^2}{4m}\right) \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = 2G(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \quad (1)$$

Diese Verknüpfung von $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ mit den Komponenten der Energiedichte $E(\mathbf{r})$ stellt die Formulierung eines lokalen Virialtheorems für ein Atom in einem Molekül dar, wie sich durch Integration über ein atomares Bassin Ω zeigen lässt:

$$\int_{\Omega} -\left(\frac{\hbar^2}{4m}\right) \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = -\left(\frac{\hbar^2}{4m}\right) \oint_{\Omega} \nabla \rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) dS(\Omega, \mathbf{r}) = 0$$

Hierbei wurde Greens Theorem benutzt, nach dem sich die Integration über das Bassin Ω durch das Oberflächenintegral über die *zero-flux*-Oberfläche ersetzen lässt, sowie die Definition der *zero-flux*-Oberfläche $\nabla \rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0$. Mit diesem Ergebnis folgt zusammen mit Gleichung (1) das lokale Virialtheorem eines Atoms in einem Molekül:

$$2E_{kin} + E_{pot} = 0 \quad (2)$$

Auf der Basis dieser Ergebnisse ist es u.a. möglich, aus der Elektronendichteverteilung einem Atom in einem Molekül eine atomare Energie zuzuordnen. Bedeutsam für eine weitergehende Interpretation der Topologie von $L(\mathbf{r})$ ist aber die Formulierung in Gleichung (1). Da die potentielle Energiedichte $V(\mathbf{r})$ stets negativ ist und umgekehrt die kinetische Energiedichte $G(\mathbf{r})$ stets positiv, lässt das Vorzeichen des Laplaceoperators der Elektronendichte Rückschlüsse auf die kinetischen und potentiellen Energiebeiträge zu: An Orten, an denen

$L(\mathbf{r}) = -\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) > 0$ ist, dominiert die (negative) potentielle Energie die (positive) lokale elektronische Energie und überschreitet das Virial-Verhältnis $|E_{pot}| / |E_{kin}| = 2$. Da für das gesamte System das Virialtheorem (2) gilt, besitzen die Elektronen also an diesen Stellen eine höhere potentielle Energie als im Mittel für das ganze System (das atomare Bassin). An Orten, an denen $L(\mathbf{r}) = -\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) < 0$ ist, dominiert dagegen die kinetische Energie der Elektronen.

An den Orten maximaler Ladungskonzentration (den (3,-3)-kritischen Punkten in $L(\mathbf{r})$) dominiert ebenfalls die potentielle Energie der Elektronen. Die Elektronendichte ist an diesen Stellen lokal kontrahierter als im Mittel des gesamten Systems. Somit weisen Maxima in $L(\mathbf{r})$ nicht nur auf eine lokale Konzentration der

Elektronendichte hin, sondern auch auf eine lokale Dominanz der potentiellen Energiedichte $V(\mathbf{r})$ gegenüber der lokalen kinetischen Energiedichte $G(\mathbf{r})$. Die Eigenschaft, lokale Konzentrationen zu identifizieren ist dabei also eine allgemeine Eigenschaft des Laplaceoperators eines skalaren Feldes. Minima in $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ zeigen Orte an, an denen das Feld (hier $\rho(\mathbf{r})$) lokal konzentriert ist, Maxima in $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ werden an Orten gefunden, an denen das Feld lokal verarmt ist. Dieser Zusammenhang kann über die Dimension von $L(\mathbf{r})$ veranschaulicht werden. Eine Energiedichte hat die Einheit „Energie pro Volumenelement“. Dies ist äquivalent zu einer „Kraft pro Fläche“ bzw. einem Druck:

$$\left[\frac{J}{m^3}\right] = \left[\frac{Nm}{m^3}\right] = \left[\frac{N}{m^2}\right]$$

Somit kann $L(\mathbf{r})$ als ein Druck angesehen werden, der lokal auf die Elektronendichteverteilung ausgeübt wird, relativ zum Mittelwert von Null, wie er vom lokalen Virialtheorem gefordert wird. Ist $L(\mathbf{r}) > 0$ wird die Ladung verglichen mit ihrem Mittelwert lokal stärker kontrahiert. An Orten, an denen $L(\mathbf{r}) < 0$ ist, ist die Elektronendichte dagegen lokal verdünnt und die kinetische Energie der Elektronen überwiegt.

Eine Darstellung von $L(\mathbf{r})$ eines Atoms bzw. eines Moleküls ermöglicht nun eine detailliertere topologische Analyse der Eigenschaften von $\rho(\mathbf{r})$. Dies sei zunächst am Beispiel eines freien Argonatoms illustriert. In Abb. 5 ist dazu $L(\mathbf{r})$ eines Argonatoms in drei verschiedenen Repräsentationen dargestellt. In allen drei Darstellungsformen, als eindimensionaler Schnitt (Abb. 5a), als zweidimensionale Konturkarte (Abb. 5b) und als zweidimensionale Reliefdarstellung (Abb. 5c), zeigt sich die Schalenstruktur des Argonatoms. Jede Schale (K , L , M) ist dabei in $L(\mathbf{r})$ durch einen schalenförmigen Bereich mit $L(\mathbf{r}) > 0$ sowie einem Bereich mit $L(\mathbf{r}) < 0$ gekennzeichnet, in dem die Ladung lokal konzentriert bzw. verarmt ist. Die Bereiche

der Ladungskonzentrationen (engl.: *charge concentrations*, CC) sind dabei allgemein schärfer ausgeprägt als Ladungsverarmungsbereiche (engl.: *charge depletions*, CD), beide sind aber sphärisch symmetrisch.

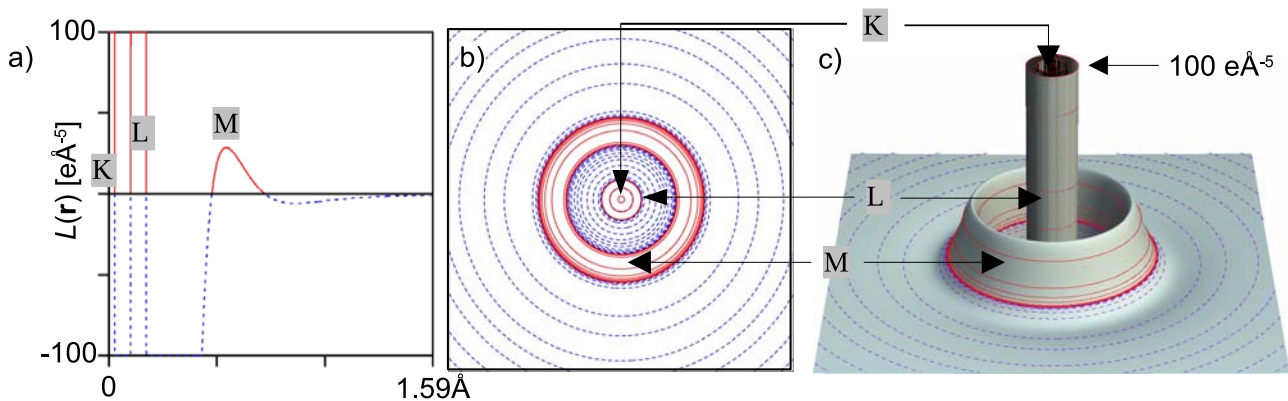


Abbildung 5: $L(\mathbf{r})$ eines Argonatoms als **a)** radialer Schnitt; **b)** zweidimensionale Isokonturkarte; **c)** zweidimensionale Reliefkarte. Die Zuordnung der Schalenstruktur ist jeweils durch Pfeile markiert. Die Konturwerte in **b)** und **c)** entsprechen den für Darstellungen von $L(\mathbf{r})$ standardmäßig verwendeten Werten von $\pm 2.0 \cdot 10^n$, $\pm 4.0 \cdot 10^n$, $\pm 8.0 \cdot 10^n$ $\text{e}\text{\AA}^{-5}$, mit $n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$; positive Werte von $L(\mathbf{r})$ sind mit durchgezogenen Linien, negative Werte mit gestrichelten Linien dargestellt.

Dies bestätigt demnach die zuvor aus der Pauliabstoßung der Elektronenpaare abgeleitete Modellvorstellung, nach der ein freies Atom eine sphärisch symmetrische Elektronendichteverteilung zeigt. Wie verändert sich nun der Verlauf von $L(\mathbf{r})$, wenn zwei oder mehr Atome in Wechselwirkung treten, findet man tatsächlich die oben vorhergesagten Abweichungen von der sphärischen Symmetrie? Um dies zu beantworten, zeigt Abb. 6 zwei zweidimensionale Konturkarten von $L(\mathbf{r})$ des Wassermoleküls. In 6a ist dabei der Schnitt durch die Molekülebene gezeigt, in 6b eine Ebene senkrecht dazu. Es ist deutlich zu sehen, dass die Form der Bereiche der CC in der L -Schale des Sauerstoffatoms von der sphärischen Symmetrie abweicht, die innere K -Schale bleibt dagegen von der Bindungsbildung weitgehend unbeeinflusst. Weiterhin treten drei Maxima in der L -Schale in Abb. 6a auf. Zwei davon befinden sich auf der Verbindungsachse zu den Wasserstoffatomen, die dritte liegt ihnen gegenüber auf der Winkelhalbierenden des H-O-H-Winkels. Wie aus

Abb. 6b ersichtlich ist, handelt es sich bei dieser dritten CC um einen (3,-1)-Sattelpunkt zwischen den beiden (3,-3)-Maxima CC1 und CC2, die in der Valenzschale des Sauerstoffatoms oberhalb und unterhalb der Molekülebene angeordnet sind. Es bilden sich also insgesamt vier (3,-3)-CPs in der Valenzschale des Sauerstoffatoms aus. Dies entspricht genau der Erwartung aus dem Lewis-Modell, wie es anfangs diskutiert wurde. Die beiden, zu den Wasserstoffatomen ausgerichteten CC sind dabei integraler Bestandteil der O-H-Bindung. Solche CC werden daher auch als bindende Ladungskonzentrationen (engl. *bonding charge concentrations*, BCC) bezeichnet. Die beiden senkrecht zur Molekülebene stehenden CC zeigen die Orientierung der beiden freien Elektronenpaare des Sauerstoffs im H_2O Molekül an. Diese vier Valenzladungskonzentrationen (engl.: *valence shell charge concentrations*, VSCC) bilden dabei eine verzerrt tetraedrische Anordnung in der Valenzschale des Sauerstoffatoms aus, der Winkel BCC-O-BCC beträgt ca. 104° , der Winkel CC-O-CC zwischen den VSCC der freien Elektronenpaare ca. 142° .

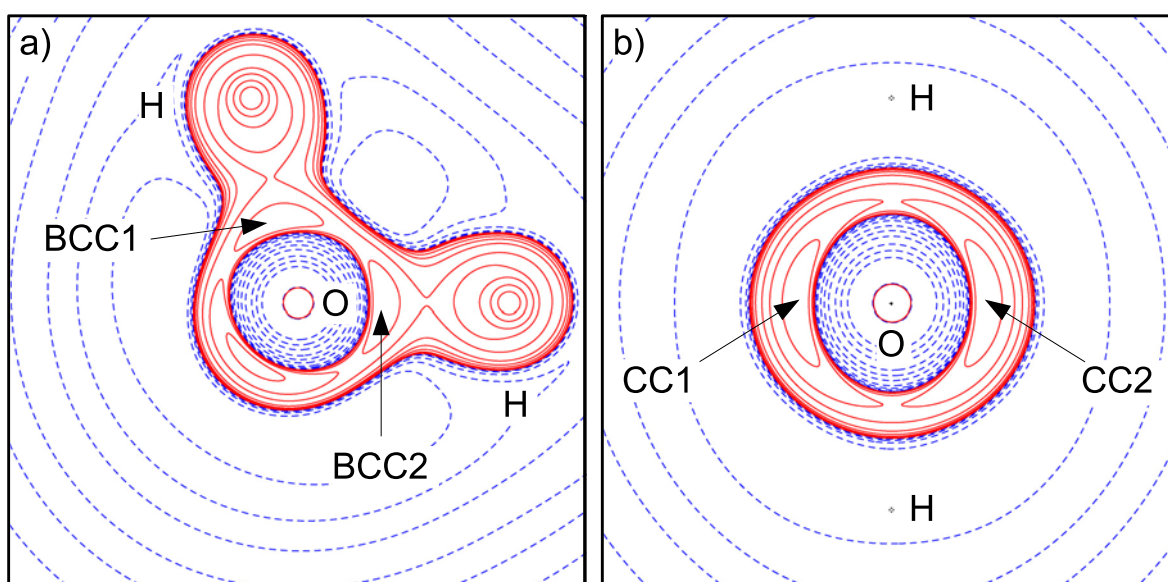


Abbildung 6: Isokonturliniendarstellung von $L(r)$ von H_2O **a)** in der Molekülebene, **b)** senkrecht zur Molekülebene. Die Konturlinien entsprechen den in Abb. 5 angegebenen Standardwerten.

Dies entspricht gerade den Erwartungen des VSEPR-Modells, basierend auf dem Modell der Elektronenpaare. Die Elektronenpaardomänen der freien Elektronenpaare beanspruchen mehr Platz in der Valenzschale und bilden daher einen größeren Winkel als zwei bindende Elektronenpaare untereinander. Auch der Begriff der „Größe“ einer Elektronenpaardomäne kann anhand von $L(\mathbf{r})$ diskutiert werden. Abb. 7 zeigt zwei Isokonturdarstellungen von $L(\mathbf{r})$. In Abb. 7a (Isokonturwert $60 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$) erkennt man im Vergleich zu Abb. 7b (Isokonturwert $160 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$), dass die räumliche Ausdehnung der BCC deutlich geringer ist als die Ausdehnung der CC, der freien Elektronenpaare. Dies steht wiederum im Einklang mit den Forderungen des VSEPR-Modells, nach denen ein freies Elektronenpaar mehr Raum in der Valenzschale des Zentralatoms beansprucht als ein bindendes Elektronenpaar. Der Betrag von $L(\mathbf{r})$ ist zudem mit $62 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ für die BCC deutlich geringer als an den Orten, an denen die CC der freien Elektronenpaare lokalisiert sind ($126 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$).

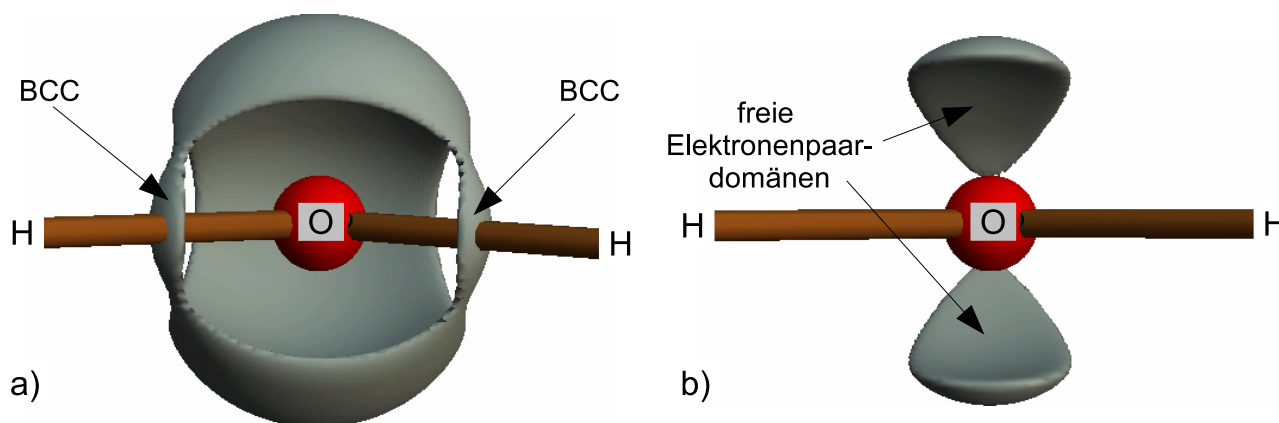


Abbildung 7: Dreidimensionale Isokonturoberflächendarstellung von $L(\mathbf{r})$ in H_2O bei einem Konturwert von **a)** $60 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ und **b)** $120 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$.

Wie dieses Beispiel zeigt, lässt sich also $L(\mathbf{r})$ als analytisches Werkzeug nutzen, um die qualitativen Vorhersagen des VSEPR-Modells zu quantifizieren. Dies haben Gillespie *et al.* im so genannten *erweiterten VSEPR-Modell* ausgearbeitet. Die lokalen Konzentrationen der Elektronendichte in der Valenzschale eines Atoms

zeigen bezüglich ihrer räumlichen Ausdehnung und ihrer gegenseitigen Orientierung die gleichen Eigenschaften wie die im ursprünglichen VSEPR-Modell angenommenen Elektronenpaardomänen. Obwohl nach Bader *et al.* die räumliche Ausdehnung der CC nicht mit einem lokalisierten Elektronenpaar gleichzusetzen sind, werden die Elektronen an diesen Stellen nach dem Pauli-Ausschlussprinzip bevorzugt gepaart vorliegen. Zwischen Elektronen gleichen Spins, die in einer solchen CC lokalisiert wären, würde zusätzlich zur Coulomb-Abstoßung noch die Pauli-Abstoßung wirken und eine solche Anordnung der Elektronen energetisch destabilisieren. Daraus ergeben sich gleichzeitig Bedingungen für die gegenseitige Orientierung der CC, wie sie schon für die Elektronenpaardomänen im VSEPR-Modell diskutiert wurden. Zwischen zwei Regionen lokal konzentrierter Elektronendichte wird neben der Coulomb-Abstoßung eine Pauli-Abstoßung wirken. Diese wird dazu führen, dass sich die nicht-bindenden CC, wie im Beispiel des H₂O-Moleküls, in der Valenzschale eines Zentralatoms möglichst weit voneinander entfernt anordnen. Dieses Argument gilt auch für die in Richtung einer Bindung lokalisierten BCC und die CC eines freien Elektronenpaars. Auch im Bereich der Bindung ist Elektronendichte (bevorzugt gepaart vorliegender Elektronen) lokal konzentriert. D.h. auch zwischen den CC der freien Elektronenpaare und den BCC wirkt neben der Coulomb-Abstoßung eine zusätzliche Pauli-Abstoßung, so dass sich die nicht bindenden CC und die BCC möglichst weit voneinander entfernt anordnen werden. Dieser Einfluss der CC auf die Molekülgeometrie wurde von Bader *et al.* und Gillespie *et al.* an verschiedenen Verbindungen der Hauptgruppenelemente untersucht [11,37]. In diesen Studien zeigt sich wiederum eine weitgehende Analogie zwischen dem Elektronenpaardomänen-Modell und dem erweiterten VSEPR-Konzept. Für Verbindungen der Übergangsmetalle stellt sich die Situation allerdings komplizierter dar. Hier sind die Polarisationsmuster der Zentralatome komplexer als dies bei Hauptgruppenelementen der Fall ist. Die Diskussion der Ursachen und der Auswirkungen dieser komplexen Polarisationsmuster in Übergangsmetallatomen ist Gegenstand der vorliegenden Dissertation.

3.2 Non-VSEPR-Strukturen

Das VSEPR-Konzept, ursprünglich auf Grundlage der Strukturen von Nichtmetallverbindungen der Hauptgruppenelemente entwickelt, wird wegen seines großen Erfolges auch auf Metall-Nichtmetall-Verbindungen sowohl der Haupt- als auch der Nebengruppen angewandt. Im Rahmen dieser Erweiterung wurden mehr und mehr Fälle gefunden, in denen die Vorhersagen des Modells versagen. Bedeutsam sind hier vor allem die scheinbar „einfachen“ Strukturen der Dihalogenide der schweren Erdalkalimetalle (Ca, Sr und Ba) in der Gasphase. Diese weichen mit steigender Ordnungszahl des Metalls und abnehmender Ordnungszahl des Halogens immer stärker von der vorhergesagten Linearität ab [13]. So ist BeF_2 linear, SrF_2 gewinkelt und SrI_2 noch als „quasi-linear“ anzusehen.[†] In allen diesen Verbindungen zeigen quantenchemische Rechnungen, dass die Potentialhyperfläche bezüglich einer Abwinkelung sehr flach ist [40]. Eine stärkere Abweichung von der linearen Geometrie findet man bei den Dimethylkomplexen $[\text{M}(\text{CH}_3)_2]$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) [41]. Bei einer Untersuchung von $[\text{MX}_2]$ Verbindungen ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{X}=\text{Li}, \text{CH}_3, \text{NH}_2, \text{OH}, \text{F}$) konnte gezeigt werden, dass dabei der Trend zur Abwinkelung stärker ist, wenn keine π -Bindungen beteiligt sind [41].

Neben der Abwinkelung von linearen AB_2 Molekülen finden sich Ausnahmen vom VSEPR-Modell auch bei pentakoordinierten Verbindungen. Nach dem VSEPR-Modell sollte die trigonal bipyramidale Anordnung der Liganden für AX_5 Verbindungen bevorzugt sein. Sowohl experimentell als auch durch theoretische Rechnungen konnte jedoch gezeigt werden, dass z.B. in $[\text{Ta}(\text{CH}_3)_5]$ eine quadratisch pyramidale Koordination bevorzugt wird. [42,43,44,45,46] Auf die Besonderheiten der häufig fluktuierenden Strukturen fünffachkoordinierter Verbindungen wird in Abschnitt 5 noch im Detail eingegangen. Bei Verbindungen des Typs AX_6 sollte

[†]Die Einteilung von SrI_2 als „quasilinear“ beruht darauf, dass hier eine Veränderung des Bindungswinkels um bis zu 20° lediglich zu einer Energiedifferenz von 4kcal/mol relativ zum linearen Molekül führt.

nach dem VSEPR-Konzept der Oktaeder die energetisch günstigste Geometrie darstellen. Es wurde aber bereits in den 1980er Jahren von Eisenstein *et al.* auf der Basis von extended Hückel Rechnungen eine *non*-VSEPR-Struktur für $[\text{TiH}_6]^{2-}$ **1** vorhergesagt [47]. Statt der zu erwartenden oktaedrischen Koordination wird hier eine trigonal-prismatische Struktur ausgebildet. In der Folge wurden auch für z.B. $\text{W}(\text{CH}_3)_6$ **2** (verzerrt trigonal-prismatisch) oder Me_2TiCl_2 (verzerrt tetraedrisch) Strukturen gefunden, die nicht mit der Vorhersage des VSEPR-Modells im Einklang stehen [14,48]. Auf die Struktur von **2** wird in Abschnitt 5 noch detailliert eingegangen.

3.3 Bindungsmodelle für *non*-VSEPR-Strukturen

Um eine Erklärung für die Abweichung von den Vorhersagen des VSEPR-Modells zu finden, müssen nach Kaupp vier Faktoren berücksichtigt werden [49]. (i) Gegenseitige Abstoßung und Polarisierung der Liganden in einem Molekül. Das Auftreten von Ligand-Ligand Abstoßungen führt zur Ausbildung von regulären VSEPR-Strukturen, da durch sie die Forderung nach maximalem Abstand der Elektronenpaardomänen berücksichtigt ist. (ii) Beteiligung von *d*-Orbitalen an σ -Bindungen. Durch die zusätzliche Flexibilität der *d*-Orbitale begünstigt sie die Ausbildung von verzerrten *non*-VSEPR-Strukturen. (iii) Polarisierung der Rumpforbitale des Zentralatoms. Durch sie ergeben sich zusätzliche Ladungs-Dipol und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, welche ebenfalls die Ausbildung von verzerrten *non*-VSEPR-Strukturen begünstigen. (iv) Maximierung der π -Bindung. Dieser Einfluss ist wesentlich komplizierter und kann sowohl die Ausbildung von regulären wie die von verzerrten *non*-VSEPR-Verbindungen begünstigen.

Es wurde lange Zeit versucht, diese unterschiedlichen Einflüsse zu separieren und gegeneinander abzuwägen. Im Rahmen des „polarized-ion“-Modells wurde z.B. die gewinkelte Struktur von BaF_2 damit begründet, dass durch eine Abwinkelung eine stabilisierende Wechselwirkung des jetzt auftretenden permanenten Dipolmomentes

mit dem Dipolmoment des Kations M^{2+} auftritt [50,51,52]. Alternativ wurde ein kovalentes Modell diskutiert, bei dem die bei Calcium, Strontium und Barium schon zur Verfügung stehenden $(n-1)d$ -Orbitale an den σ -Bindungen beteiligt sind [53,54]. Anhand von ab-initio-Rechnungen konnte aber schließlich gezeigt werden, dass die beiden Effekte, die Kationenpolarisierung und die d -Orbitalbeteiligung, nicht getrennt voneinander betrachtet werden können [49].

Im Rahmen der MO-Theorie wurde nach einer anschaulichen Lösung für die komplexen Bindungsverhältnisse gesucht. Hierbei wird der Jahn-Teller-Effekt zweiter Ordnung berücksichtigt, um das Verzerren der regelmäßigen Koordinationspolyeder zu erklären [55]. Dabei geht man davon aus, dass durch einen Symmetrieabbau energetisch nicht entartete Orbitale unter Energiegewinn in Wechselwirkung treten. Dies sei anhand des $O_h \rightarrow D_{3h} \rightarrow C_{3v}$ Symmetrieabbaus in einem d^0 -[MH₆]-Komplex erläutert (siehe Abb. 8) [56].

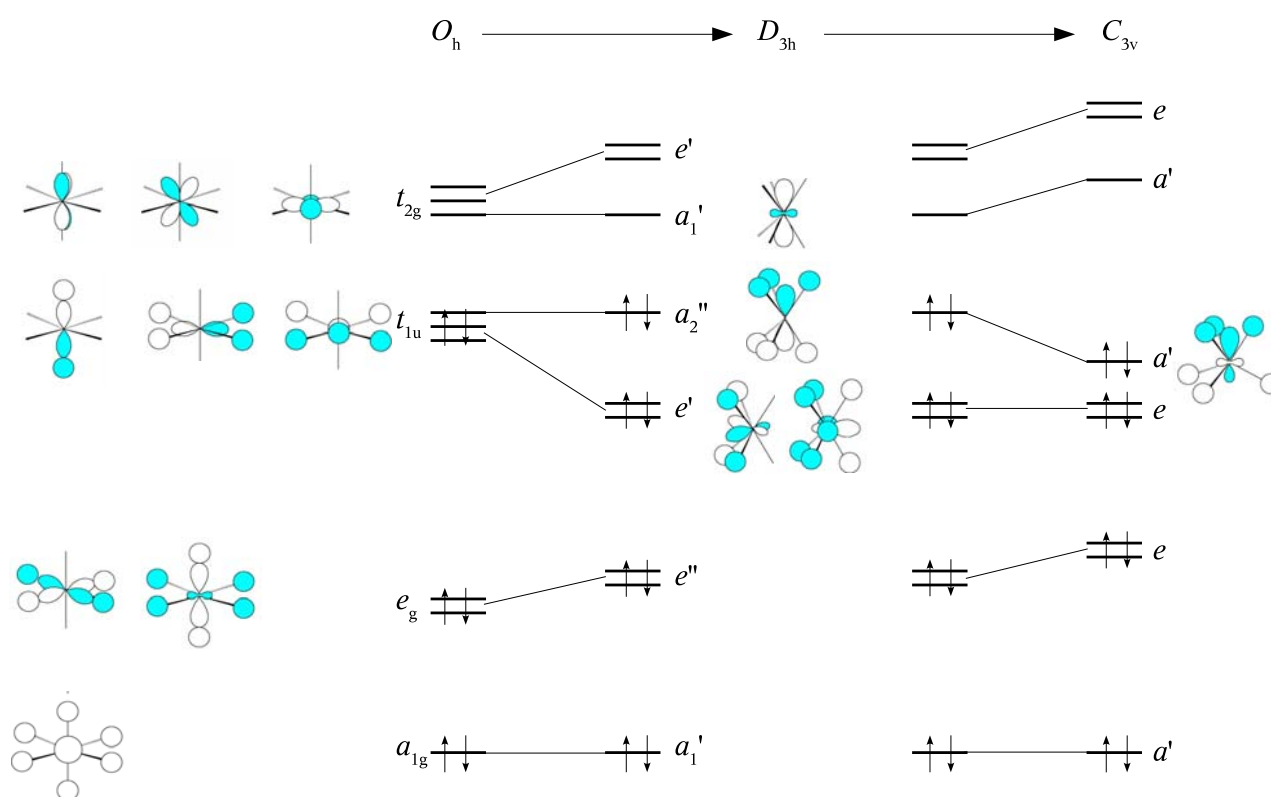


Abbildung 8: Qualitative MO-Diagramme für die Verzerrung eines Oktaedrischen Komplexes (O_h Symmetrie, links) über ein reguläres trigonales Prisma (D_{3h} Symmetrie, mitte) zu einem verzerrt trigonalen Prisma (C_{3v} Symmetrie, rechts).

In einem solchen 12 Elektronensystem besitzt das dreifach entartete HOMO t_{1u} -Symmetrie. Diese t_{1u} -Molekülorbitale stellen eine Linearkombination der Metall p -Orbitale (t_{1u} -Symmetrie) mit den symmetrieadaptierten t_{1u} -Orbitalen der Wasserstoff-Liganden dar. Das LUMO hingegen bilden die t_{2g} Metall d -Orbitale im oktaedrischen Ligandenfeld. Ist das HOMO-LUMO-Gap ausreichen klein, so kann durch die Symmetrierniedrigung zu D_{3h} (dem trigonalen Prisma) eine Beimischung der Metall d -Orbitale zu den p -Orbitalen erfolgen, so dass sich zwei entartete Hybridorbitale mit e' -Symmetrie ausbilden, die eine stärkere Wechselwirkung mit den Ligandorbitalen erlauben. Damit insgesamt eine Stabilisierung erreicht wird, darf der erreichte Energiegewinn nicht durch die (aufgrund von Ligand-Ligand-Abstoßung erfolgende) Destabilisierung der tiefer liegenden e'' -Orbitale kompensiert werden, welche im oktaedrischen Komplex als e_g -Orbitale die $\sigma(M-H)$ -Bindung aufgespannt haben. Eine weitere Symmetrierniedrigung zu einer C_{3v} -Symmetrie nach dem gleichen Prinzip führt zu einer energetischen Absenkung des HOMO a_2'' -Orbitals im D_{3h} -Komplex, das nun aufgrund des weiteren Symmetrieabbaus a_1' -Symmetrie annimmt. Auch diese Symmetrierniedrigung wird durch eine Orbitalwechselwirkung von HOMO und LUMO eingeleitet, was wiederum mit einer energetischen Stabilisierung verbunden ist. Anhand solcher MO-theoretischer Überlegungen kann erklärt werden, warum hexakoordinierte d^0 -Systeme mit 12 Valenzelektronen wie z.B. das $W(CH_3)_6$ eine verzerrt trigonal-prismatische Grundzustandsgeometrie aufweisen. Gleichzeitig kann über analoge MO-Analysen gezeigt werden, warum z.B. entsprechende d^2 - ML_6 Verbindungen maximal bis zu D_{3h} Symmetrie verzerren werden, und warum ein 18-Elektronensystem eine oktaedrische Geometrie beibehalten wird [56]. Im 18-VE-System sind demnach auch die t_{2g} -Orbitale vollständig besetzt, so dass sich insgesamt kein Energiegewinn durch einen Symmetrieabbau ergibt. Im Falle einer d^2 - ML_6 -Verbindung mit 14-VE würde durch den weiteren Symmetrieabbau von D_{3h} zu C_{3v} das nun besetzte a_1' -Orbital energetisch destabilisiert. Gleiches gilt für das d^1 -System $Re(CH_3)_6$ **3** für das aus diesem Grund im Gegensatz zum entsprechenden d^0 -System $W(CH_3)_6$ **2** eine unverzerrt trigonal-

prismatische Struktur vorhergesagt wird. Trotz dieser Erfolge des MO-basierten Modells besitzt es wesentliche Schwachpunkte. Zum einen wird der oben angesprochene Effekt der Valenzpolarisation nicht berücksichtigt. Dieser ist besonders bei stark polaren Bindungen von Bedeutung. Größter Nachteil des MO-Modells ist aber auch seine Komplexität für größere Moleküle. Wenn z.B. neben den σ - auch π -Bindungsanteile berücksichtigt werden sollen, steigt die Zahl der zu berücksichtigenden MOs schnell an. Insbesondere die energetische Lage dieser stark delokalisierten MOs kann dann nur noch anhand von ab-initio Rechnungen bestimmt und interpretiert werden. Damit verliert das Modell aber seine Einfachheit und seine Aussagekraft für den Strukturchemiker.

Ein zweiter Ansatz, die ungewöhnlichen *non*-VSEPR Strukturen zu erklären, leitet sich von der *Valence Bond-Theory* (VB-Theorie) ab [57,58,59]. Im Rahmen dieses Modells versucht man, durch die Konstruktion geeigneter Hybridorbitale die Abweichungen von der höchstsymmetrischen Liganden-Anordnung zu erklären. Dabei geht man von stark kovalenten Bindungen aus, da nur in diesen Fällen die Konstruktion von gerichteten Bindungsoptionen sinnvoll ist. Im Falle der ÜM-Hexahydride wie dem WH_6 ist die Grundlage eine sd^5 -Hybridisierung der Metall-Valenzorbitale, der Einfluss von p -Orbitalen wird vernachlässigt. Die sechs

Hybridorbitale können nun eine Anordnung einzunehmen, in denen sie sich möglichst wenig gegenseitig überlappen. Damit ergeben sich aus der Form eines solchen sd^5 -Hybrids optimale Bindungswinkel von 63° bzw. 117° (siehe Abb. 9) [59]. Dieses Resultat stimmt gut mit den theoretischen und in Matrix IR-Experimenten gefundenen Werten von 62.4° und 114.7° der hexakoordinierten d^0 -Komplexe überein [60]. In $\text{W}(\text{CH}_3)_6$ 2 ergibt sich jedoch im Experiment eine größere

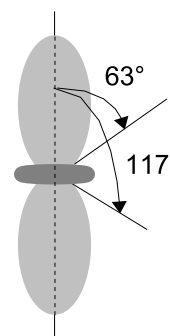


Abbildung 9: Form eines sd^5 -Hybridorbitals. Eingezeichnet sind die Winkel für eine möglichst orthogonale Überlappung.

Abweichung von diesen idealen Werten (75° und 95°), was auf Ligand-Ligand-Abstoßung zurückgeführt wird [61].

Wie im Falle des MO-Modells werden im VB-Ansatz Polarisierungen der Valenzelektronen nicht berücksichtigt. Zudem ist die Beschreibung zunehmend ionischer Bindungen schwierig, hierfür müssen zusätzliche Resonanzstrukturen berücksichtigt werden. Gleiches gilt für die Berücksichtigung von π -Bindungsanteilen. Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, dass ein direkter Zusammenhang zwischen der Hybridorbitalzusammensetzung und dem Bindungswinkel nur dann gilt, wenn die Hybride orthogonal zueinander sind. Nach Kutzelnigg müssen dazu die beteiligten AOs der jeweiligen Hybridorbitale eine ähnliche radiale Ausdehnung besitzen [62,63,64]. Dies ist bei schweren p -Block Elementen aber nicht mehr gegeben, da hier die Valenz- s -Orbitale deutlich stärker kontrahiert sind als die Valenz- p -Orbitale. Dementsprechend liegen in $[\text{HgX}_2]$ keine sp -Hybridorbitale vor, die Bindung wird vielmehr aus den Metall- s -Orbitalen gebildet [65,66,67]. Damit scheint auch der VB-Ansatz nicht geeignet, um ein umfassendes Modell für das Auftreten der *non*-VSEPR Strukturen zu liefern. Auch das in Abschnitt 3.1 vorgestellte - um den Einfluss der lokalen Ladungskonzentrationen erweiterte - VSEPR-Konzept bietet bisher keinen schlüssigen Ausweg aus dieser mehrdeutigen Situation.

Auf der MO- bzw. der VB-Theorie basierende Modelle verlieren mit zunehmender Komplexität des untersuchten Systems schnell ihre Anschaulichkeit. Zudem müssen die oben diskutierten Einflüsse von z.B. π -Bindungen nachträglich in die Modelle aufgenommen werden. An dieser Stelle bietet sich alternativ die Analyse der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ an, da sie als Observable zugänglich ist und sämtliche Information über die Bindungssituation enthält. Effekte, wie die Polarisierung der Valenzschalen in ÜM-Atomen sind hier direkt beobachtbar. Wie später gezeigt wird, lassen sich außerdem Einflüsse von π -Bindungsanteilen aus der relativen Größe der gefundenen Ladungskonzentrationen ableiten. Allerdings besteht bisher Uneinigkeit über den Ursprung und den Einfluss der in der Valenzschale der Atome gefundenen

lokalen Ladungskonzentrationen. In den Arbeiten von Bader *et al.* werden die CC bei Übergangsmetallen, im Gegensatz zu Hauptgruppenelementen, als Konzentrationen in der äußersten Schale des Rumpfes bezeichnet [37]. CC lassen sich jedoch nach Arbeiten von Thiel und Jonas in TiMe_2Cl_2 auch dann finden, wenn man einen ECP-Basissatz benutzt, der alle 18 Rumpfelektronen des Titanatoms umfasst [16]. Experimentelle Ladungsdichtestudien von Scherer *et al.* an Metallorganischen Titanverbindungen zeigen ebenfalls an, dass auch im Fall der Übergangsmetalle CC als Ladungskonzentrationen der Valenzdichte zu interpretieren sind [9]. Damit ist auszuschließen, dass es sich bei den CC um eine Polarisierung der Rumpfelektronen handelt. Bader hat im Zuge dieser Diskussion die in TiMe_2Cl_2 auftretenden CC als „Verzerrungen der Elektronendichte der „effektiven“ Valenzorbitale, die räumlich in der dem äußeren Rumpfbereich zugeordneten Region liegen“ beschrieben und festgestellt, dass der „äußere Rumpfbereich, wie ihn $L(\mathbf{r})$ definiert, die „effektive“ Valenzschale eines Übergangsmetallatoms darstellt“ [16]. Diese Formulierungen liefern nach wie vor keinen schlüssigen Beleg über die Herkunft und Natur der Ladungskonzentrationen in Übergangsmetallverbindungen. Um also das Auftreten von CC zur Erklärung von Molekülstrukturen heranzuziehen, muss zuerst ihr Ursprung verstanden werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher ein Konzept entwickelt, mit dem der Ursprung aufgezeigt und die Natur von CC interpretiert werden kann. Dieses Konzept wird im folgenden Abschnitt zunächst anhand einfacher Modellsysteme entwickelt und dann auf die komplexen Strukturen pentakoordinierter d^0 -Übergangsmetallkomplexe angewandt.

4 Ursprung von Ladungskonzentrationen in der Valenzschale von Atomen

In diesem Abschnitt soll die Ursache der in der Valenzschale von Übergangsmetallatomen auftretenden Ladungskonzentrationen untersucht werden. Als einfachstes Modellsystem für eine Übergangsmetallverbindung können dazu Verbindungen der schweren Erdalkalielemente herangezogen werden. Das Element Calcium weist nicht nur aus chemischer Sicht (z.B. Bildung von Metallocenverbindungen) eine Verwandtschaft mit den benachbarten *d*-Block Elementen auf, sondern kann, wie diese auch, *d*-Orbitale zur Bindungsbildung verwenden, da die 4s und 3*d* Atomorbitale keine große Energieseparation aufweisen. Ein Vergleich mit dem leichteren Element Magnesium wird dabei verdeutlichen, dass sich die Bindungsverhältnisse dieser beiden Elemente grundlegend aufgrund der zur Bindungsbildung in Frage kommenden AOs unterscheiden. Daher wird im Folgenden das Polarisationsmuster der Valenzelektronendichte von MgH^+ **7** und CaH^+ **8** im Detail diskutiert. Um den Ursprung und die Natur der lokalen Ladungskonzentrationen zu untersuchen, werden die von Weinhold und Foster eingeführten natürlichen Hybridorbitale (engl. *natural hybrid orbitals*, NHOs) bzw. die daraus erzeugten natürlichen Bindungorbitale (engl.: *natural bonding orbitals*) zur Partitionierung der Wellenfunktion verwendet [68].

EXKURS: Natürliche Hybridorbitale

Das Prinzip der Orbitalhybridisierung, ursprünglich von Pauling und Slater formuliert, ist ein viel genutztes Konzept in der Chemie [69,70]. Die elektronische Struktur z.B. des Methanmoleküls ist leicht abzuleiten, wenn man eine entsprechende sp^3 Hybridisierung des Kohlenstoffs annimmt. Zu berücksichtigen ist in diesem Zusammenhang die mathematische Natur solcher Hybridorbitale. Bei ihrer

Interpretation ist immer zu beachten, dass es sich um rein mathematische Transformationen ohne echten physikalischen Hintergrund handelt. So liegt etwa Methan nicht tetraedisch vor weil der Kohlenstoff sp^3 hybridisiert ist, sondern man wählt im Rahmen der VB-Theorie vielmehr bewusst eine solche Hybridisierung um die elektronische Struktur an die experimentell gefundene Geometrie auf möglichst einfache Art und Weise anpassen zu können. Mit einem solchen Modell, das z.B. für das CH_4 Molekül vier äquivalente Bindungen vorhersagt, lassen sich jedoch PE-spektroskopische Ergebnisse nicht erklären, nach denen in Methan zwei jeweils energetisch entartete Orbitallagen mit C-H-Bindungscharakter und a_1 bzw. t_2 -Symmetrie vorhergesagt werden [71]. An dieser Stelle ergibt das anschauliche VB-Konzept ein lokalisiertes Bild der Bindungsverhältnisse, das zur Erklärung der experimentellen Befunde nicht geeignet ist. In diesem Fall muss zur Erklärung der PE-spektroskopischen Befunde auf eine detailliertere MO-theoretische, delokalisierte Betrachtungsweise zurückgegriffen werden, die auf Basis von Symmetrieüberlegungen die Aufspaltung der $\sigma(\text{C-H})$ bindenden MOs erklären kann. Dennoch bieten Hybridorbitale eine Möglichkeit, die komplexe Wellenfunktion großer Moleküle so zu partitionieren, dass sie aus der Sicht eines Chemikers in Sinne von lokalisierten Bindungen leichter zu interpretieren ist.

In diesem Zusammenhang erlauben es die *natürlichen Hybridorbitale*, auf der Grundlage der Eielektronen-Dichtematrix zu einem der Lewis-Darstellung kompatiblen, lokalisierten Bild der Bindungorbitale zu gelangen [68]. Ziel der Methode ist es, die Gesamtwellenfunktion eines Systems in drei Hauptbestandteile zu zerlegen: (i) *core* Orbitale; (ii) Valenzorbitale; (iii) bindende Orbitale. Dabei werden durch die NBO-Methode Orbitale mit möglichst maximaler Besetzungszahl (2.0) erzeugt, so dass die Wellenfunktion eines Moleküls mit einem Minimum an natürlichen Atomorbitalen zu beschreiben ist und die Partitionierung somit möglichst effizient wird. Die NBO-Methode und die davon abgeleitete *natürliche Populationsanalyse* (engl.: *natural population analysis*, NPA) weist dabei gegenüber

anderen Partitionierungsmethoden wie der klassischen Mulliken Populationsanalyse den Vorteil auf, dass sie weniger basissatzabhängig ist [72].

Ausgangspunkt der NBO-Analyse ist die Einelektronen-Dichtematrix \mathbf{P} eines Moleküls mit Zentralatom A und den Liganden L, wie sie aus HF, korrelierten *post*-HF oder DFT-Rechnungen erhalten werden kann.[†]

Die Dichtematrix \mathbf{P} wird zunächst in atomare Blöcke \mathbf{P}^{AA} unterteilt, durch deren Diagonalisierung man die „*pre-natural atomic orbitals*“ (*pre*-NAOs) eines Atoms erhält. Anhand ihrer Besetzung werden diese *pre*-NAOs in zwei Sätze unterteilt. Der erste Satz enthält die Orbitale mit einem Besetzungsfaktor von ≤ 2.0 . Diese Gruppe von *pre*-NAOs beschreibt die Grundzustandselektronendichte des Moleküls in einer minimalen Basis von NAOs. In einer zweiten Gruppe werden solche *pre*-NAOs als sog. Rydbergzustände zusammengefasst, die nur geringfügig oder überhaupt nicht besetzt sind.

Durch einen Orthogonalisierungsschritt erhält man aus den *pre*-NAOs die Dichtematrix in der Basis der orthogonalisierten natürlichen Atomorbitale (NAOs). Diese wird anschließend in einzentren (\mathbf{P}^{AA}) und zweizentren-Blöcke (\mathbf{P}^{AL}) aufgeteilt, durch deren Diagonalisierung man die natürlichen Hybridorbitale (NHOs) der *Core*- und Valenzelektronenpaare sowie die natürlichen Bindungsorbitale (NBOs) der bindenden Elektronen erhält. Diese NHOs bzw. NBOs sind zunächst nicht orthogonal und werden daher in einem letzten Schritt orthogonalisiert. Diese Schritte können mit Dreizentrenmatrixblöcken $\mathbf{P}^{ALL'}$ wiederholt werden, um auch 2e3z-Bindungen z.B. in Boranen zuzuordnen. Die bei der Diagonalisierung erhaltenen

[†]Die bei Verwendung von DFT-Methoden auf der Basis des Kohn-Sham Ansatzes erhaltenen Kohn-Sham-Orbitale beruhen auf einem fiktiven, nicht wechselwirkenden Referenzsystem. Obwohl es in striktem Sinne keine DF-Wellenfunktion gibt, konnte gezeigt werden, dass Kohn-Sham-Orbitale, ebenso wie die aus HF-Rechnung erhaltenen Orbitale, für eine qualitative MO-Analyse herangezogen werden können [73,74].

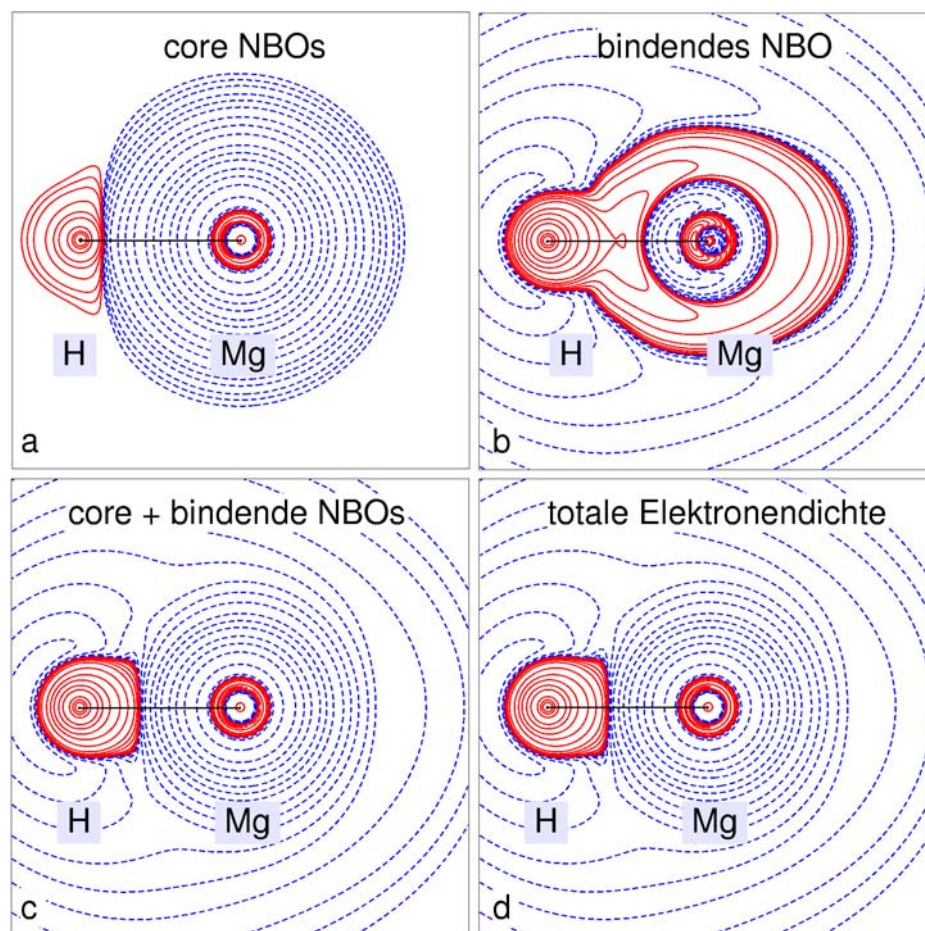


Abbildung 10: Vergleich von $L(\mathbf{r})$ in 7: **a)** Anteil der inneren, nicht an der Bindung beteiligten Schalen; **b)** Mg – H bindendes NBO; **c)** Summe aus **a)** und **b)**; **d)** totale Elektronendichte. Die Konturwerte entsprechen $\pm 2.0 \times 10^n$, $\pm 4.0 \times 10^n$, $\pm 8.0 \times 10^n$ eÅ⁻⁵, mit $n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$ sowie zusätzlich +1.23 und +970 eÅ⁻⁵; positive Werte von $L(\mathbf{r})$ sind als durchgezogene Linien, negative Werte als gestrichelte Linien dargestellt.

Eigenwerte liegen bei ≤ 2.0 für ein freies Elektronenpaar bzw. ein bindendes Orbital und bei ≈ 1.0 für einfach besetzte Orbitale (z.B. einfach besetzte, freie *d*-Orbitale). Damit erfüllen die so gefundenen Hybridorbitale neben der optimierten lokalisierten Beschreibung chemischer Bindungen auch die Forderung nach einer maximalen Besetzung, d.h. größtmöglichen Effizienz der Hybridorbital-Beschreibung der Elektronendichte.

Die NHOs werden im Rahmen dieser Arbeit zur topologischen Analyse herangezogen. Da $L(\mathbf{r})$ sehr empfindlich auf Veränderungen in der Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ reagiert, ist es von großer Bedeutung, dass die Bildung der Hybridorbitale nach dem NBO-Ansatz die Topologie der

Elektronendichte korrekt wiedergibt. Um dies zu überprüfen, wurde anhand von **7** ein Vergleich der Topologie der aus der Summe der NBOs gewonnenen und der „ursprünglichen“, aus der Summe der Quadrate der MOs erhaltenen Elektronendichte durchgeführt.[†] Die Besetzungen und die einzelnen Anteile der NBOs für **7** sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die *core* Orbitale am Magnesium und das Mg-H bindende NBO erfassen zusammen 11.998 (entsprechend 99.98%) der 12 Elektronen des MgH^+ Moleküls. Abb. 10 zeigt im Vergleich die Konturliniendarstellungen von $L(\mathbf{r})$ der partitionierten bzw. der gesamten Elektronendichte von **7**. In Abb. 10a sind die Beiträge der NBOs der inneren *core* Orbitale am Magnesiums aufaddiert (1s, 2s, 2p), Abb. 10b zeigt nur den Beitrag des Mg-H bindenden NBOs.

Orbital	Besetzung	Anteile
Mg 1s	2.00000	100% s
Mg 2s	1.99984	100% s
Mg $2p_x, 2p_y, 2p_z$	1.99999; 1.99999; 1.99817	100% p
$\sigma(\text{Mg} - \text{H})$ NBO	2.00000	Mg: 97.7% s; 2.3% p H: 100% s

Tabelle 1: Ergebnisse der NBO-Analyse von **7**.

Addiert man diese beiden Anteile auf und berechnet $L(\mathbf{r})$ der so erhaltenen Elektronendichte, gelangt man zu Abb. 10c. Ein Vergleich mit dem in Abb. 10d dargestellten $L(\mathbf{r})$ der totalen Elektronendichte zeigt qualitativ keine Unterschiede. Die gute Übereinstimmung beider Dichten zeigt sich auch anhand der Werte von $\rho(\mathbf{r})$ und $L(\mathbf{r})$ am bindungskritischen Punkt. Die aus der aufaddierten Dichte der NBOs

[†]Dazu wurde ein von Dr. D. Shorokhov in unserer Gruppe geschriebenes Programmpaket verwendet, welches die topologische Analyse der Elektronendichten sowohl von einzelnen NBOs als auch von NBO-Summen erlaubt.

erhaltenen topologischen Parameter reproduzieren sehr gut die Werte die für die totale Elektronendichte gefunden werden (siehe Tab. 2).

BCP Mg-H	$\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$	$L(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$
MOs	0.3710	-3.6011
NBOs	0.3725	-3.5541
(core+valenz)		

Tabelle 2: Topologische Parameter am BCP in MgH^+ **7**, bestimmt direkt aus der totalen Elektronendichte (MOs) und aus der Summe der zuvor in Core- und Valenzdichte zerlegten Anteile (NBOs). $\rho(\mathbf{r})$ in $\text{e}\text{\AA}^{-3}$, $L(\mathbf{r})$ in $\text{e}\text{\AA}^{-5}$.

Die Partitionierung der Elektronendichte gemäß dem NBO-Ansatz ermöglicht eine wesentlich detailliertere Diskussion der Topologie der Elektronendichte. Die Analyse einzelner NBOs erlaubt es, $L(\mathbf{r})$ ohne den dominierenden Teil der Rumpfelektronendichte auszuwerten, wodurch die auf die Bindungsbildung zurückzuführenden Effekte deutlicher zutage treten. Zusätzlich lassen sich die in der totalen Elektronendichte auftreten Polarisierungseffekte den einzelnen bindenden Orbitalen zuordnen. Somit wird eine detaillierte Studie über den Ursprung der jeweiligen lokalen Ladungskonzentrationen möglich. Dies wird im Folgenden anhand der Modellsysteme **7** und **8** exemplarisch diskutiert.

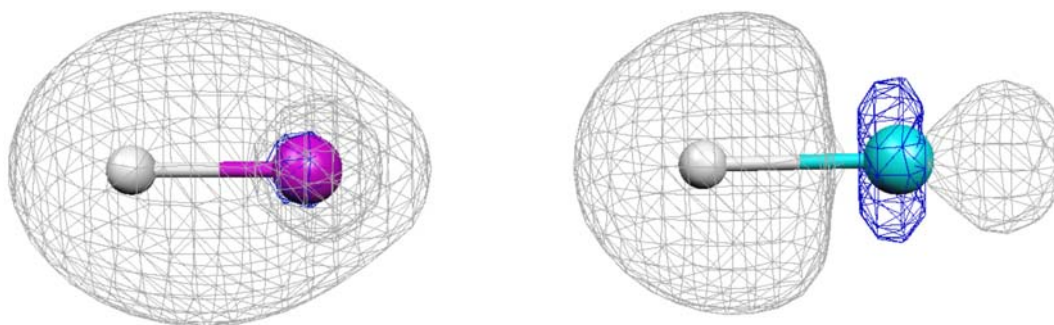


Abbildung 11: Dreidimensionale Isodichteoberflächendarstellung der bindenden NBOs in MgH^+ **7** (links) und CaH^+ **8** (rechts).

Abb. 11 zeigt dazu zunächst Isokonturoberflächen der bindenden NBOs von MgH^+ **7** bzw. CaH^+ **8**. In **7** wird das bindende NBO überwiegend aus einem 3s-Orbital am Mg (97.7% 3s, 2.3% 2p) und dem 1s-Orbital am Wasserstoff gebildet. Im Gegensatz dazu liegt dem entsprechenden NBO im Falle von **8** ein $sd^{0.67}$ -Hybridorbital am Calcium (59.6% 4s, 40.0% $3d_{z^2}$) zugrunde, der p-Orbitalanteil beträgt lediglich 0.4%. Die zur Bindungsbildung herangezogenen Orbitale unterscheiden sich also grundlegend und bestätigen, dass Calcium als Modell für ein Übergangsmetall dienen kann. Die einfachen Systeme **7** und **8** stellen daher ideale Testfälle dar, anhand derer sich der Ursprung und die Natur der LICC in d^0 -Übergangsmetallverbindungen ableiten lassen.

In Abbildung 12 a und b ist zunächst die totale Elektronendichte von **7** und **8** als Reliefdarstellung gezeigt. In dieser Darstellung erkennt man keine signifikanten Hinweise auf eine mögliche Polarisierung der Metallzentren. Diese wird erst dann sichtbar, wenn man die Lokalisierungsfunktion $L(\mathbf{r})$ betrachtet. In Abb. 12 c und d ist ein Profilschnitt von $L(\mathbf{r})$ entlang der Bindungsachse von **7** bzw. **8** gezeigt. In diesem wird für CaH^+ eine deutliche Polarisierung des Metallzentrums sichtbar. Das vollständige Polarisationsmuster erkennt man in einer Reliefdarstellung bzw. einer Isokonturoberflächendarstellung von $L(\mathbf{r})$ in Abbildung 12e bzw. f. Dabei treten zwei CC auf der Bindungsachse des Moleküls sowie ein zusätzlicher, als *cis*-LICC bezeichneter, ringförmiger Bereich lokal konzentrierter Elektronendichte um das Metallatom herum auf. Die kleinere, dem Wasserstoffatom zugewandte CC ist als bindende Ladungskonzentration (BCC) zu identifizieren. Ihr gegenüber befindet sich die stärker ausgeprägte *trans*-LICC. Vergleicht man dieses Polarisationsmuster von **8** mit dem von **7** so stellt man fest, dass für das MgH^+ keine entsprechenden lokalen CC gefunden werden (vgl. Abb. 12c und e). Demzufolge muss die Polarisierung der Valenzschale des Calciumatoms auf die im Vergleich zum Magnesium zusätzliche Beteiligung von d-Orbitalen (d_{z^2} -Orbital) an der Ca-H-Bindung zurückzuführen sein. Dies lässt sich durch eine getrennte topologische Analyse der bindenden NBOs von **7** und **8** belegen.

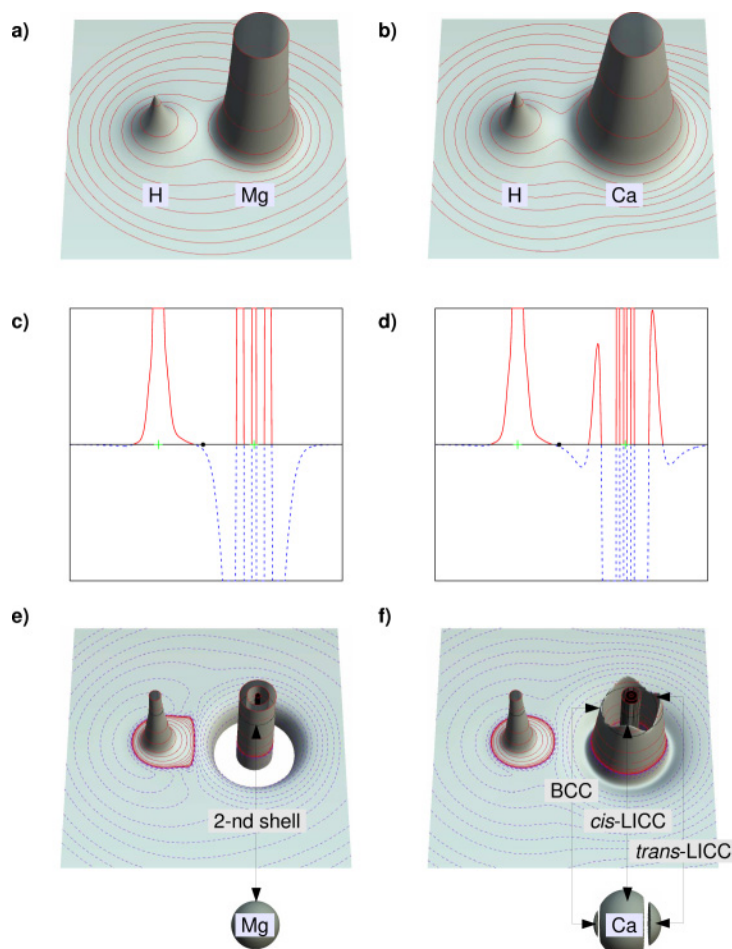


Abbildung 12: Reliefdarstellungen der totalen Elektronendichte von **a)** MgH^+ **7** und **b)** CaH^+ **8**. Die Konturwerte entsprechen $\pm 2.0 \times 10^n$, $\pm 4.0 \times 10^n$, $\pm 8.0 \times 10^n$ $\text{e}\text{\AA}^{-5}$ mit $n = 0, -3, -2, \pm 1$. Zur besseren Übersicht ist die Darstellung auf einen maximalen Wert von $6.0 \text{e}\text{\AA}^{-3}$ begrenzt. **c)** und **d)** Profil von $L(\mathbf{r})$ entlang der Bindungsachse. Atompositionen sind als grüne Kreuze, die Lage der BCPs als schwarze Kreise eingezeichnet; **e)** und **f)** Reliefdarstellung von $L(\mathbf{r})$ sowie Isokonturoberflächendarstellung des Mg (**e)** und Ca (**f)** Atoms bei $71.0 \text{e}\text{\AA}^{-5}$. Der maximal dargestellte Wert in c-f beträgt $100.0 \text{e}\text{\AA}^{-5}$. Die Konturwerte in e und f entsprechen denen in a und b. Positive und negative Werte von $L(\mathbf{r})$ sind dabei durch rote Linien bzw. als blaue, gestrichelte Linien dargestellt.

Dazu zeigt Abbildung 13 $L(\mathbf{r})$ der bindenden NBOs von **7** und **8** als Isokonturlinien- und als Reliefdarstellung. Um den Ursprung der auftretenden Polarisierungen zu finden, ist zunächst die Zuordnung der auftretenden CC zu den einzelnen Schalen der Metallatome wichtig. In den Darstellungen in Abb. 13c und d sind alle drei bzw. vier Elektronenschalen von Mg bzw. Ca aufgelöst. Dabei ist die jeweilige Valenzschale (die *M*-Schale für Mg bzw. die *N*-Schale für Ca) in beiden Fällen nur noch als sehr flacher, diffuser Bereich in $L(\mathbf{r})$ zu erkennen, was auf den diffusen Charakter der *3s*-

bzw. 4s-Orbitale der kationischen Verbindungen zurückzuführen ist. Demzufolge sind für das Calciumatom in der Darstellung von $L(\mathbf{r})$ der totalen Elektronendichte auch nur die K, L und M-Schalen als Maxima in $L(\mathbf{r})$ aufgelöst (siehe Abb. 12d und f). Die N-Schale ist lediglich in der Profildarstellung in Abb. 12d als Wendepunkt in der Region der äußeren Schale in $L(\mathbf{r})$ zu erkennen. Diese unvollständige Schalenstruktur in $L(\mathbf{r})$ der totalen Elektronendichte ist typisch für Elemente ab der 4. Periode. Die bei der Analyse von $\rho(\mathbf{r})$ nicht mehr aufgelöste ($n-1$) Valenzschale kann aber durch die getrennte Betrachtung der Valenzelektronendichte sichtbar gemacht werden.

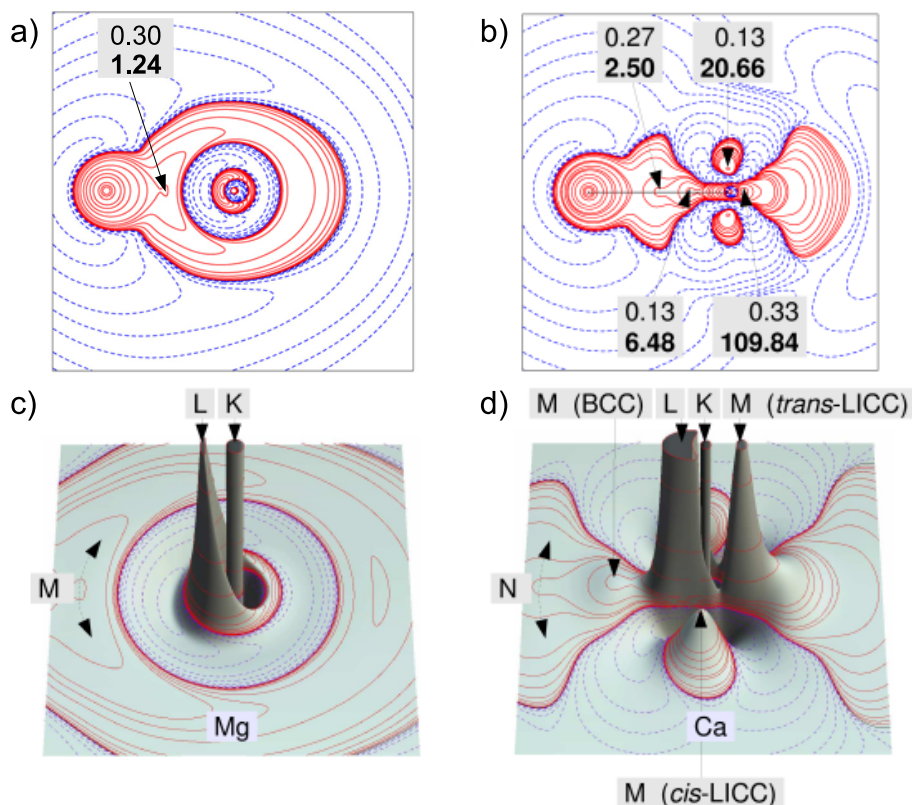


Abbildung 13: Kontur (a,b) und Reliefdarstellung (c,d) von $L(\mathbf{r})$ des bindenden NBO von MgH^+ 7 (a,c) und CaH^+ 8 (b,d). Die Konturwerte und maximal dargestellten Werte entsprechen jeweils denen aus Abb. 12a bzw. b. Zusätzliche Konturlinien sind bei 1.23, 0.30 (a,c) und 2.45, 6.00 $\text{e}\text{\AA}^{-5}$ (b,d) eingezeichnet um die Lage der CC aufzuzeigen. Werte für $\rho(\mathbf{r})$ in $\text{e}\text{\AA}^{-3}$, $L(\mathbf{r})$ (Fett hervorgehoben) in $\text{e}\text{\AA}^{-5}$.

Anhand von Abb. 13d können nun die auftretenden CC am Calcium eindeutig mit der Präsenz eines d_{z^2} -artigen NAO der M-Schale korreliert werden. Die BCC, *cis*-LICC und *trans*-LICC ergeben sich dabei direkt aus der Knotenstruktur dieses Orbitals. Der hantelförmige Orbitallappen des d_{z^2} -NAOs führt demzufolge zur Ausbildung der BCC und *trans*-LICC. Die Größe der BCC wird jedoch durch die Bindungsbildung und den deutlich polaren Charakter der schwach kovalenten Ca-H-Bindung geschwächt (BCC $\rho(\mathbf{r}) = 0.13 \text{ eÅ}^{-3}$, $L(\mathbf{r}) = 6.48 \text{ eÅ}^{-5}$; *trans*-LICC $\rho(\mathbf{r}) = 0.33 \text{ eÅ}^{-3}$, $L(\mathbf{r}) = 109.84 \text{ eÅ}^{-5}$). Der torusförmige Orbitallappen des d_{z^2} -NAOs ist schließlich für die Ausbildung der Ringförmigen *cis*-LICC ($\rho(\mathbf{r}) = 0.13 \text{ eÅ}^{-3}$, $L(\mathbf{r}) = 20.66 \text{ eÅ}^{-5}$) verantwortlich. Somit sind die CC in der Valenzschale eines Übergangsmetalls auf die Knotenstruktur der zur Bindungsbildung herangezogenen $(n-1)$ d -Orbitale zurückzuführen.

Am Magnesium findet man demzufolge ein völlig anderes Polarisierungsmuster. Hier ist lediglich eine schwache BCC ($\rho(\mathbf{r}) = 0.30 \text{ eÅ}^{-3}$, $L(\mathbf{r}) = 1.24 \text{ eÅ}^{-5}$) im Bereich der M -Schale zu beobachten, die durch das zur Bindungsbildung herangezogene sp -Hybridorbital gebildet wird. Dabei ist die sphärisch symmetrische Dichteverteilung des s -Orbitals durch die Beimischung des p -Orbitals in Richtung des Wasserstoffatoms polarisiert.

Aus diesem Ergebnis lässt sich nun auch eine einheitliche Nomenklatur für die bei Übergangsmetallen gefundenen CC ableiten. Für ein Element der ersten Übergangsmetallreihe besteht die Valenzschale aus den $4s$ - und den $3d$ -Orbitalen. Wie bei den Hauptgruppenelementen ist es nun die Knotenstruktur der *Valenzorbitale*, durch die lokale Maxima in $L(\mathbf{r})$ verursacht werden. Demzufolge ist eine einheitliche Bezeichnung als *Valenzladungskonzentrationen* sowohl für Hauptgruppen- als auch für Nebengruppenelemente den uneinheitlichen Bezeichnungen als „*core charge concentrations*“ oder „*charge concentrations of the outermost core*“ vorzuziehen [7,15,16].

Abschließend sei erwähnt, dass die durch die Partitionierung mögliche detailliertere Analyse der Topologie der bindenden Orbitale es zudem erlaubt, die Einflüsse der Bindungsbildung auf die Polarisierung der inneren Elektronenschalen zu untersuchen. Wie in Abb. 13c zu erkennen ist, ist die *L*-Schale des Mg deutlich in Richtung des Wasserstoff-Liganden polarisiert. Die dem Bindungspartner abgewandte Seite zeigt dabei eine deutliche Ladungsverarmung. Noch ausgeprägter ist dieser Effekt in der *L*-Schale des Calciums (siehe Abb. 13d). Hier erkennt man auf der dem Wasserstoffatom gegenüberliegenden Seite des Metallatoms eine nahezu vollständige Ladungsverarmung der *L*-Schale, so dass $L(\mathbf{r})$ an dieser Stelle negativ wird. Dieser *sekundäre Polarisierungseffekt* wurde bisher in der Literatur vernachlässigt, da er bei der Analyse der totalen Elektronendichte nicht in diesem Maße zu beobachten ist. Wie Abb. 13 c bzw. d zeigt, handelt es sich hier vermutlich um das Ergebnis einer Wechselwirkung der CC der Valenzdichte mit der *core*-Dichte. Durch die elektrostatischen Bindungsanteile der M-H-Bindung in **7** bzw. **8** wird die Elektronendichte der *L*-Schale in Richtung des Bindungspartners polarisiert. Diese Ladungsverschiebung scheint im Falle von **8** durch die Präsenz der starken *trans*-LICC verstärkt zu werden. Die genaue Ursache und die Auswirkungen dieser sekundären Polarisierung sollten in zukünftigen Studien eingehender untersucht werden.

Zusammenfassend konnte in diesem Abschnitt gezeigt werden, dass die in der Valenzschale von Haupt- und Nebengruppenelementen auftretenden Ladungskonzentrationen direkt mit der nicht-radialen Knotenstruktur der zur Bindungsbildung herangezogenen Orbitale verknüpft sind und die auftretenden CC einen integralen Bestandteil einer kovalenten Bindung darstellen. Dieses Konzept, das es uns erlaubt, den Ursprung der LICC zu analysieren, soll im nächsten Kapitel dazu verwendet werden, die sog. *non*-VSEPR-Strukturen von pentakoordinierten Niob-Komplexen zu untersuchen.

5 Pentakoordinierte d^0 -Verbindungen

Von zentraler Bedeutung für Strukturvorhersagen im Rahmen des VSEPR-Modells sind die sich ausbildenden regelmäßigen Koordinationspolyeder, wie z.B. der Oktaeder oder der Tetraeder. In vielen Fällen entspricht die hoch symmetrische Anordnung der Ligandatome um das Zentralatom wie sie vom VSEPR-Modell vorhergesagt wird der tatsächlichen Grundzustandsgeometrie (z.B. im tetraedrischen BF_4^- oder dem oktaedrischen SF_6). In pentakoordinierten AB_5 Systemen, wie sie z.B. für die Elemente der 5. bzw. der 15. Gruppe des Periodensystems auftreten, ist eine solche symmetrische Anordnung nicht möglich.

In trigonal-bipyramidaler Geometrie sind die drei Liganden in der äquatorialen Ebene von den Liganden in axialer Position verschieden. Auch eine quadratisch-pyramidale Anordnung weist diese Unterscheidungen der Koordinationsstellen auf. Dies macht Strukturvorhersagen für diese Systeme schwierig und ist der Grund dafür, dass Verbindungen aus der 15. Gruppe des Periodensystems vielfach zur Überprüfung und Verbesserung des VSEPR-Modells benutzt wurden. Hierzu zählen vor allem Verbindungen wie Me_2PF_3 oder Me_3PF_2 [75,76]. Zusätzlich verkompliziert wird die Situation durch das Auftreten fluktuierender Strukturen. Diese Flexibilität pentakoordinierten Verbindungen zeigt sich exemplarisch an PF_5 , in dessen ^{19}F -NMR-Spektrum nur ein einziges Signal beobachtet wird [77]. Dies wurde von Berry mit einer Pseudorotation erklärt, bei der sich eine trigonal-bipyramidale Form (TBP-5) über einen quadratisch-pyramidalen (SPY-5) Übergangszustand in eine zweite, äquivalente TBP-5 Form umwandelt (siehe Abb. 14) [18].

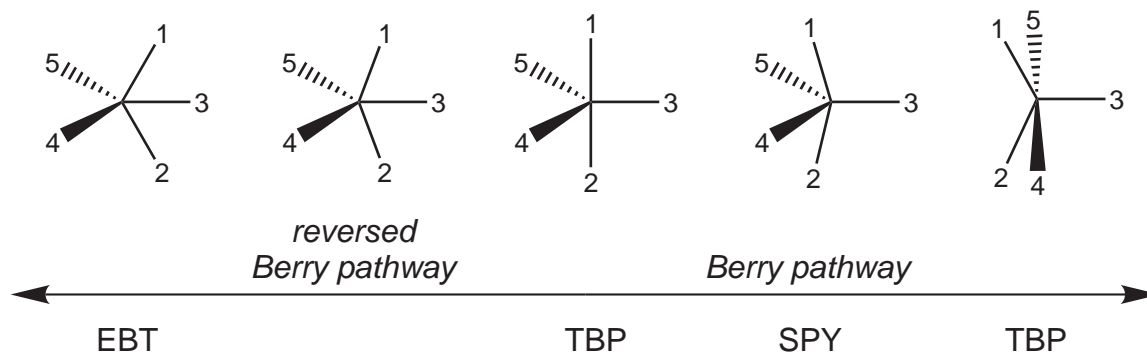


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Berry-Pseudorotation und des gegenläufigen „reversed Berry pathways“.

Die Barriere beträgt dabei z.B. im PF_5 lediglich 3.6 kcal/mol. Später wurde von Ward auch eine entgegengesetzte Verzerrung entlang eines „*reversed Berry pathways*“ beschrieben, bei dem die Verkippung der axialen Liganden der TBP-5 Form in die entgegengesetzte Richtung erfolgt und schließlich eine als „kantenüberkappter Tetraeder“ (*edge bridged tetrahedron, EBT-5*) bezeichnete Struktur resultiert (siehe Abb. 14) [19]. Ein solches „Ward-System“ liegt z.B. bei Me_3ReO_2 **4** vor (siehe Abschnitt 5.1 und 5.4). Demzufolge stellen pentakoordinierte Übergangsmetallverbindungen eine besondere Herausforderung für eine Strukturvorhersage dar. Im folgenden Kapitel wird gezeigt, dass auf der Grundlage der in Abschnitt 4 entwickelten Konzepte die *non*-VSEPR-Geometrien solcher Verbindungen erklärbar und vorhersagbar sind.

5.1 Die Struktur von Me_3NbCl_2 und Me_2NbCl_3

Wie zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, haben pentakoordinierte Verbindungen von Elementen der 15. Gruppe des Periodensystems eine zentrale Rolle bei der Untersuchung der *non*-VSEPR-Strukturen gespielt. Die analogen d^0 -Übergangsmetallkomplexe der 5. Nebengruppe blieben dagegen bisher weitgehend unbeachtet. Aber gerade die zusätzliche strukturelle Flexibilität der Übergangsmetalle macht Verbindungen z.B. der Klasse $\text{Me}_n\text{NbCl}_{5-n}$ ($n=1-3$) zu idealen Testfällen für ein erweitertes VSEPR-Konzept. Sie können gleichzeitig benutzt werden, um den in Abschnitt 4 diskutierten Einfluss von Polarisierungseffekten und d -Orbitalbeiträgen zu untersuchen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher die Strukturen von Me_3NbCl_2 **5** und Me_2NbCl_3 **6** analysiert. Ausgangspunkt ist dabei eine möglichst präzise experimentelle wie theoretische Bestimmung der Molekülgeometrien mittels GED, Röntgenstrukturanalyse und DFT-Rechnungen. Die Ergebnisse der GED-

Untersuchungen ergeben Strukturen der Symmetrie C_{3v} für **5** bzw. C_{2v} für **6** wie sie in Abb.15 b und c gezeigt sind [17]. Die Geometrischen Parameter sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

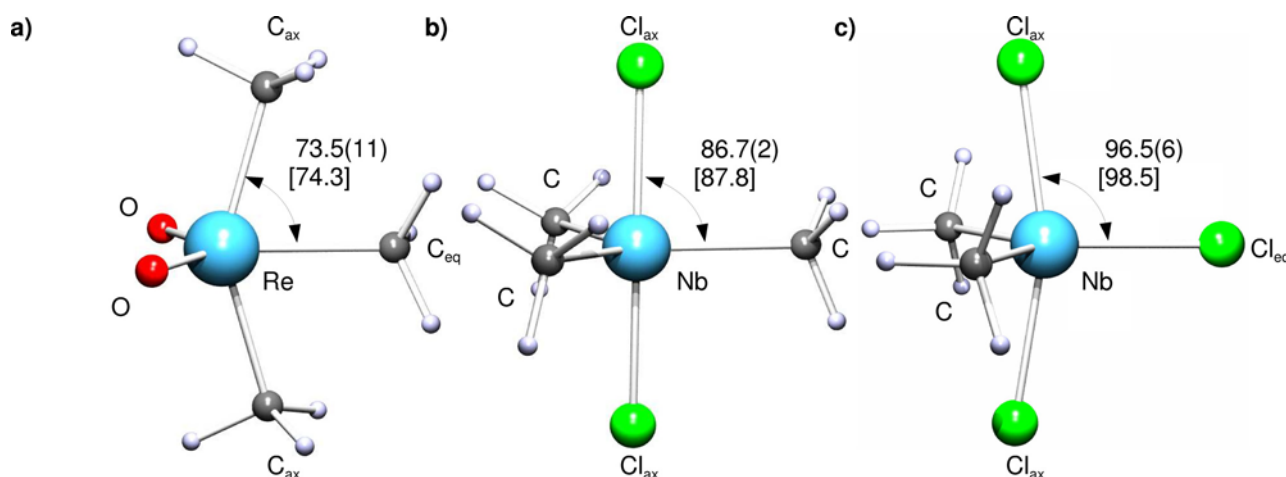


Abbildung 15: Strukturmodelle von **a)** Me_3ReO_2 , **b)** Me_3NbCl_2 **5** und **c)** Me_2NbCl_3 **6**. Angegeben sind die mittels GED-Experimenten und DFT-Rechnungen (in Klammern) gefundenen Bindungswinkel (in $^\circ$).

Molekül	Methode	$r(\text{M}-\text{C}_{\text{äq}})$	$r(\text{M}-\text{X}_{\text{ax}})$	$r(\text{M}-\text{X}_{\text{äq}})$	$\angle\text{C}-\text{M}-\text{C}$	$\angle\text{X}_{\text{ax}}\text{MX}/\text{C}_{\text{äq}}$
Me_3NbCl_2	X-Ray	2.133(5)	2.322(8) ^a	-	119.6(17)	86.3(7)
	GED	2.152(4)	2.319(3) ^a	-	119.7(1)	86.7(2)
	DFT	2.173	2.370 ^a	-	119.9	87.8
	DFT(PBC)	2.139	2.418 ^a	-	119.8	87.3
Me_2NbCl_3	GED	2.135(9)	2.304(5)	2.288(9)	114(2)	96.5(6)
	DFT	2.180	2.361	2.321	121.0	98.5

^a Gemittelte Werte

Tabelle 3: Vergleich der experimentellen und theoretischen Strukturparameter von **5** und **6**. Bindungslängen in Å, Bindungswinkel in $^\circ$.

In **5** besetzen beide Chloratome axiale Positionen wie dies für die elektronegativeren Liganden vom VSEPR-Konzept vorhergesagt wird, die Methylgruppen besetzen die äquatorialen Positionen einer trigonalen Bipyramide. Die Cl-Nb-C-Winkel weichen allerdings mit $86.7(2)^\circ$ von den idealen 90° Winkeln ab, so dass sich eine

geringfügige Pyramidalisierung des NbC₃ Fragments ergibt. Dieses Ergebnis wird konsistent sowohl in den GED und Röntgenstrukturmessungen als auch in den DFT-Rechnungen gefunden (siehe dazu auch Kap. 5.1.1). Zusätzlich zu dieser Abweichung von der Planarität findet man unterschiedliche Bindungslängen für die beiden axialen Chloro-Liganden (Nb-Cl₁ 2.358(7) und Nb-Cl₂ 2.285(7) Å). Diese Abweichungen sind im Rahmen des VSEPR-Modells nicht zu erklären und weisen **5** als *non*-VSEPR-Verbindung aus. Die Geometrie von **6** erhält man aus **5** durch Substitution einer äquatorialen Methylgruppe durch ein drittes Chloratom. Dadurch ergibt sich aber weder eine symmetrische Anordnung der Liganden in einer trigonalen Bipyramide, noch die vom VSEPR-Modell vorhergesagte Abwinkelung der axialen Chloro-Liganden in Richtung des äquatorialen Cl-Atoms. Vielmehr findet man einen Cl_{ax}-Nb-C_{läq}-Winkel von 96.5°, wobei die axialen Liganden vom äquatorialen Chloro-Liganden wegweisen. Eine Pyramidalisierung der C₂NbCl-Basisfläche wie in **5** ist dabei nicht zu beobachten. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind Tabelle 3 zu entnehmen. Die Struktur von **6** ist demnach als verzerrt-TBP zu beschreiben, wobei die Verzerrung, d.h. die Verkipfung der axialen Chloro-Liganden, entlang des Pfades der Berry-Pseudorotation erfolgt. Ein Vergleich mit der durch GED-Experimente bestimmten Struktur des NbCl₅ (*D*_{3h} Symmetrie) zeigt, dass die Nb-Cl-Bindungslängen (axial 2.306(5), äquatorial 2.275(4) Å) denen in **6** ähnlich sind (axial 2.304(5), äquatorial 2.288(9) Å) [78]. Während die axialen Bindungslängen dabei nahezu identisch sind, sind die äquatorialen Nb-Cl-Bindungen in **6** gegenüber NbCl₅ verlängert, was auf den Einfluss der äquatorialen Methyl-Liganden zurückzuführen ist (siehe dazu Kap. 5.2). Für **5** bietet sich ein Vergleich mit der Struktur der entsprechenden Tantal-Verbindung, dem Me₃TaCl₂, an. Nach GED-Untersuchungen liegt hier ebenfalls eine TBP-Struktur vor [79]. Die Ta-Cl_{ax} Bindungslänge (2.317(3) Å) und die Ta-C_{äq} Bindungslänge (2.158(5) Å) sind dabei den in **5** gefundenen Werten sehr ähnlich (2.319(3) bzw. 2.152(4) Å), was ein weiterer Beleg des Konzepts der Lanthanidenkontraktion ist.

Vergleicht man die Strukturen von **5**, **6** und anderen pentakoordinierten

Halogenverbindungen der 5. Nebengruppe mit entsprechenden Verbindungen der 5. Hauptgruppe, so fällt auf, dass die für die Verbindungen aus der 15. Gruppe des Periodensystems gefundenen Trends im Falle der Gruppe 5 Verbindungen wesentlich geringer ausgeprägt sind (siehe Tabelle 4). Z.B. nimmt für Verbindungen des Typs $\text{Me}_n\text{MX}_{5-n}$ ($\text{M} = \text{P, As oder Sb}$; $\text{X} = \text{Halogen}$) sowohl $r(\text{M-C})$ als auch $r(\text{M-X})$ mit steigendem n zu. Zusätzlich hängt die Größe der Differenz zwischen den axialen und äquatorialen Bindungslängen $\Delta r = r(\text{M-X}_{\text{ax}}) - r(\text{M-X}_{\text{äq}})$ davon ab, ob M ein Element der 5. oder der 15. Gruppe des Periodensystems ist. Für die Nebengruppenelemente liegen die Werte von Δr zwischen 0.00 und 0.05 Å. Für die Hauptgruppenelemente dagegen liegt Δr zwischen 0.05 und 0.10 Å, dieser maximale Wert entspricht dabei einer Differenz von 5% (für die P-Cl-Bindung in PCl_5).[†]

Sowohl in **5** als auch in **6** besetzen die Methyl-Liganden ausschließlich äquatoriale Positionen. Dies stellt eine Gemeinsamkeit mit den Phosphoranen Me_2PF_3 und Me_3PF_2 dar [75,76]. Im Gegensatz dazu steht das Me_3ReO_2 **4**, in dem die beiden Oxo-Liganden in äquatorialer Position angeordnet sind und die Methyl-Liganden sowohl äquatoriale als auch axiale Positionen besetzen [80]. Die EBT Struktur von **4** wird in Abschnitt 5.3 näher diskutiert. Insgesamt lassen sich die Strukturen von **5** und **6** als *non*-VSEPR charakterisieren, da im Falle von **5** die Pyramidalisierung des NbC_3 Fragments nicht mit dem VSEPR-Modell im Einklang steht und im Falle von **6** die Abwinkelung der axialen Liganden nicht, wie aus Sicht des VSEPR-Modells zu erwarten wäre, in Richtung der elektronegativeren Liganden erfolgt. Im Gegensatz zur Hauptgruppenverbindung Me_2PF_3 , in der der Winkel $\text{F}_{\text{ax}}\text{-P-F}_{\text{äq}}$ $88.9(3)^\circ$ beträgt und damit den Argumenten des VSEPR-Konzeptes folgt [76], sind die axialen Nb-Cl-Bindungen in **6** von den äquatorialen Liganden weggeneigt. Dadurch ist der Winkel $\text{Cl}_{\text{ax}}\text{-Nb-Cl}_{\text{äq}}$ mit $96.5(6)^\circ$ deutlich von 90° verschieden. Gleichzeitig ist der C-Nb-C-Winkel in der äquatorialen Ebene von 120° auf $114(2)^\circ$ verkleinert. Auch dieses Zusammenrücken der weniger elektronegativen Methyl-Liganden widerspricht dem VSEPR-Konzept, nach dem der räumliche Anspruch in der Koordinationssphäre des

[†] Dies wird für die Hauptgruppenelemente mit der effektiven Elektronegativität und der Hypervalenz des Zentralmetalls erklärt.

Zentralatoms von weniger elektronegativen Liganden größer ist und damit zu einer Vergrößerung des entsprechenden L-M-L-Winkels führt [28]. Eine ähnliche Abweichung vom VSEPR-Modell zeigt das Me₂TiCl₂. Auch hier schließen die Chloro-Liganden nicht den kleinsten, sondern den größten Winkel ein (Cl-Ti-Cl 117.3(3), Cl-Ti-C 108.9(2), C-Ti-C 102.8(9)°) [48].

Molekül	$r(\text{M}-\text{C}_{\text{äq}})$	$r(\text{M}-\text{X}_{\text{ax}})$	$r(\text{M}-\text{X}_{\text{äq}})$	$\angle\text{C-M-C}$	$\angle\text{X}_{\text{ax}}\text{MX}_{\text{äq}}$	Methode	Ref.
<i>Gruppe 5</i>							
VF ₅		1.734(7)	1.708(5)		[90.0] ^a	GED	[81]
NbCl ₅		2.306(5)	2.275(4)		[90.0]	GED	[78]
Me ₂ NbCl ₃	2.135(9)	2.304(5)	2.288(9)	114(2)	96.5(6)	GED	^b
Me ₃ NbCl ₂	2.152(4)	2.319(3) ^d		119.7(1)		GED	^{b,c}
Me ₃ NbCl ₂	2.133(5)	2.322(8) ^d		119.6(17)		X-Ray	^b
Me ₃ TaF ₂	2.125(5)	1.863(4)		[120.0]		GED	[82]
TaCl ₅		2.313(5)	2.266(4)		[90.0]	GED	[83]
Me ₃ TaCl ₂	2.158(5)	2.317(3)		[120.0]		GED	[79]
<i>Gruppe 15</i>							
PF ₅		1.577(5)	1.534(4)		[90.0]	GED	[84]
Me ₂ PF ₃	1.798(4)	1.643(3)	1.553(6)	124.0(8)	88.9(3)	GED	[76]
Me ₃ PF ₂	1.813(1)	1.685(1)		[120.0]		GED	[75]
PCl ₅		2.125(3)	2.021(3)		[90.0]	GED	[85]
AsF ₅		1.711(5)	1.656(4)		[90.0]	GED	[86]
Me ₃ AsF ₂	1.897(6)	1.820(6)		[120.0]		GED	[87]
AsCl ₅		2.207(1)	2.113(1) ^d		89.98(2) ^d	X-Ray	[88]
Me ₃ AsCl ₂	1.925(2)	2.349(3)		[120.0]		GED	[89]
Me ₃ SbF ₂	2.091(3) ^d	1.999(3) ^d		120.0(1) ^d		X-Ray	[90]
SbCl ₅		2.338(7)	2.277(5)		[90.0]	GED	[91]
SbCl ₅		2.333(2)	2.270(2)		[90.0]	X-Ray	[88]
Me ₃ SbCl ₂	2.107(6)	2.460(6)		[120.0]		GED	[92]

^a Symmetriebedingt fixiert ^b Diese Arbeit. ^c C_{3v} Symmetrie. ^d Gemittelte Werte.

Tabelle 4: Vergleich der Strukturparameter einiger fünfachskoordinierter Halogenverbindungen der ÜM- und Hauptgruppenelemente. Bindungslängen in Å, Bindungswinkel in °.

5.1.1 Röntgenstrukturanalyse von Me_3NbCl_2

Die dynamische Natur von **5** manifestiert sich auch in den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse. Dabei kommt der Wahl der richtigen Raumgruppe eine zentrale Bedeutung zu. Im Rahmen der Strukturverfeinerung wurden daher verschiedene Modelle mit unterschiedlichen Raumgruppen verglichen. Die Wahl der möglichen Raumgruppen basiert hierbei auf einem systematischen Symmetrieabbau ausgehend vom Aristotyp der hexagonal-dichtesten Packung (NiAs-Struktur), Raumgruppe $P6_3/mmc$ (siehe Abb. 16). Entscheidende Symmetrieelemente sind das Inversionszentrum, die horizontale Spiegelebene und in geringerem Maße auch die drei vertikalen Spiegelebenen. Letzteren kommt eine geringere Bedeutung zu, da letztlich nur die Positionen der Wasserstoffatome über das Vorhandensein dieser Spiegelebenen entscheiden. Da aber neben den Röntgendiffraktionsdaten keine zusätzlichen Neutronenbeugungsexperimente durchgeführt wurden, können die Wasserstoffatompositionen nicht verlässlich diskutiert werden.

Der mögliche Symmetrieabbau beginnt demnach in der höchstmöglichen Raumgruppe $P6_3/mmc$, bei der die Geometrie einer unverzerrten trigonal-bipyramidalen Koordination (Punktgruppe D_{3h}) entspricht. Das Nb-Atom befindet sich hier auf der speziellen Lage $1/3, 2/3, 1/4$ mit der lokalen Symmetrie $\bar{6}m2$. Dies erzwingt eine planare Anordnung der äquatorialen Methylgruppen, äquidistante axiale Nb-Cl-Bindungen und zudem ein Fehlordnungsmodell für die Wasserstoffatome der Methylgruppen. Eine Verfeinerung der Röntgendaten in dieser Raumgruppe resultiert in $R_{\text{int}}=4.49\%$, $R_1(\text{all})=2.24\%$ und $wR_2(\text{all})=4.89\%$. Lenkt man nun das Nb Atom aus seiner Position in z-Richtung aus, so erhält man die immer noch spezielle Lage $1/3, 2/3, z$ mit der lokalen Symmetrie $3m$ (Punktgruppe C_{3v}). Bleibt man dabei in der Raumgruppe $P6_3/mmc$, so ergibt sich daraus ein Fehlordnungsmodell für das Nb-Atom, welches nun oberhalb und unterhalb der trigonalen Ebene liegt. Um diese Fehlordnung aufzulösen, reduziert man die Symmetrie entsprechend einem translationsgleichen Symmetrieabbau zweiter

Ordnung in die azentrische Raumgruppe $P6_3mc$. In dieser Raumgruppe ist die z -Lage des Nb-Atoms nicht festgelegt, da sowohl die horizontale Spiegelebene als auch das Inversionszentrum nicht mehr vorhanden sind. Damit ist eine Pyramidalisierung des Moleküls möglich und die axialen Bindungen müssen nicht mehr gleich lang sein. Der weitere Symmetrieabbau führt zur Raumgruppe $P31c$ (Punktgruppe C_3). Hier entfallen die drei äquivalenten vertikalen Spiegelebenen, was eine nicht zu den axialen Bindungen ekliptische Orientierung der Methylgruppen zulässt. Dieser letzte Symmetrieabbau ist aufgrund der Röntgendaten nicht mehr zu verifizieren, da die Positionen der Wasserstoffatome auf der Basis der Röntgendaten nicht verlässlich genug zu bestimmen sind. Hier könnte eine zukünftige Neutronenbeugungsstudie Aufschluss geben.

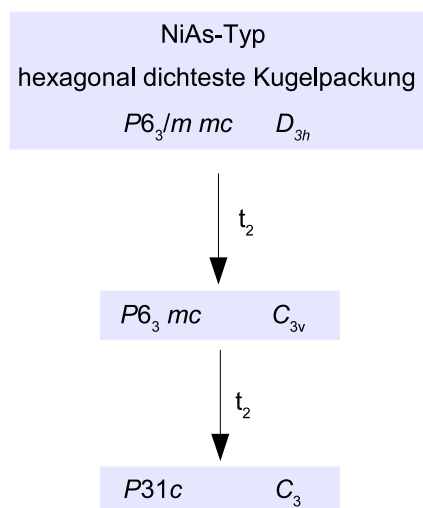


Abbildung 16: Ausschnitt aus dem Symmetriestammbaum des NiAs-Typs.

Somit sind prinzipiell zwei Raumgruppen für die Verfeinerung der Strukturdaten möglich. Die Wahl zwischen beiden ist nicht aufgrund der Auslöschungsregeln zu treffen, da diese für alle Raumgruppen aus diesem Symmetriestammbaum gleich sind. Bei der Verfeinerung der Struktur in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ treten allerdings hohe Korrelationskoeffizienten von -0.998 für $U_{33}(\text{Nb})/z(\text{Nb})$ auf und im Einklang mit der E -Wert Statistik ($E^2 - 1 = 0.78$) führt die Verfeinerung in der azentrischen Raumgruppe $P6_3mc$ zu einer geringfügigen Verbesserung der Gütefaktoren ($wR_2(P6_3mc) = 4.55\%$; $wR_2(P6_3/mmc) = 4.89\%$).

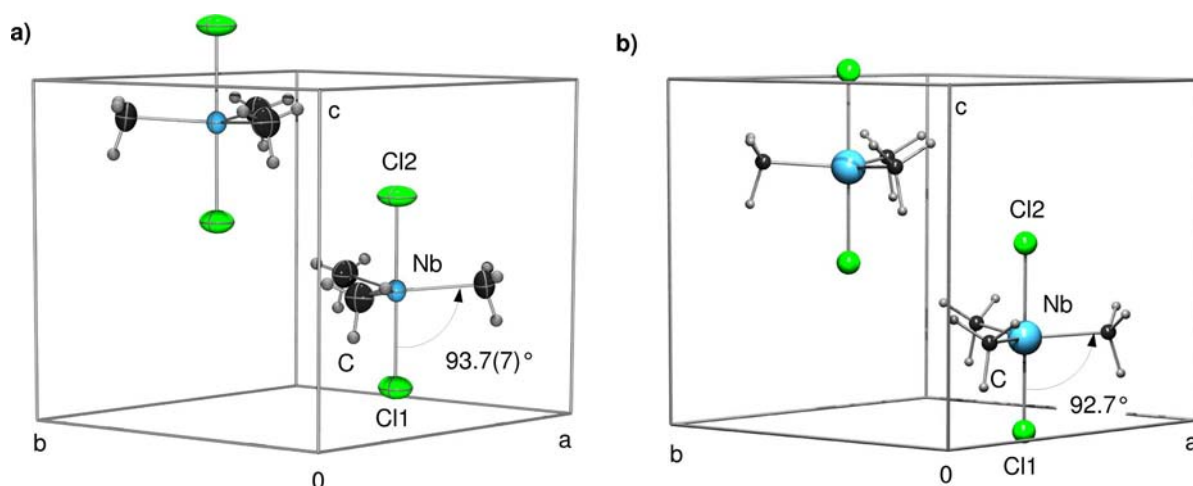


Abbildung 17: Darstellung der Elementarzelle von 5: **a)** ORTEP-Darstellung, ein Molekül in der asymmetrischen Einheit ; **b)** finale Struktur der PBC-Geometrieoptimierung, zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle.

Um diese Bevorzugung der niedrig symmetrischeren Raumgruppe zu stützen, wurden DFT-Rechnungen mit periodischen Randbedingungen (engl. *periodic boundary condition*, PBC) durchgeführt, in denen die Molekülgeometrie ausgehend von den Röntgenstrukturdaten frei optimiert wurde. Um von der niedrigst möglichen Symmetrie $P1$ zu starten, wurden zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle verfeinert. Die optimierte Struktur zeigt eine deutliche Pyramidalisierung beider Moleküle, der gemittelte Cl-Nb-C-Winkel beträgt 93° .

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde die Raumgruppe $P6_3mc$ für das Strukturmodell von 5 verwendet. Einen Vergleich des finalen Röntgenstrukturmodells mit dem aus der DFT-Rechnung erhaltenen Modell zeigt Abb. 17. Neben der nicht-planaren Basisfläche NbC_3 ergeben sich auch in den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse verschieden lange Nb-Cl-Bindungen (Nb-Cl1 2.358(7) / Nb-Cl2 2.285(7)).

Sowohl die Röntgenbeugungsergebnisse als auch die Ergebnisse der PBC-DFT-Rechnungen favorisieren also die Pyramidalisierung der NbC_3 -Ebene und unterstützen das Strukturmodell der GED-Beugungsstudien an 5. Die Ursache für diese Abweichung von der Vorhersage des VSEPR-Modells sollen im Folgenden anhand einer topologischen Analyse der totalen Elektronendichte aufgezeigt werden.

5.2 Topologische Analyse von Me_2NbCl_3

Die NBO-Analyse der totalen Elektronendichte in **6** liefert ein dem einfachen, im vorangegangenen Kapitel diskutierten Beispiel CaH^+ **8** grundsätzlich ähnliches Ergebnis (siehe Abb. 18 und Tabelle 5). Auch hier ergibt sich ein komplexer Beitrag zur Polarisierung des Zentralmetalls durch jede der σ -Bindungen zu den Chloro- bzw. Kohlenstoff-Liganden. Dabei überlappen natürliche $5s/4d$ Hybridorbitale des Niobs mit den jeweiligen natürlichen p -NBOs der Chloro- bzw. der Kohlenstoff-Liganden.

Nb-Cl Bindende NBOs		s -Anteil [%]	p -Anteil [%]	d -Anteil [%]
Nb-Cl2	Nb	17.59	1.81	80.60
	Cl	18.80	81.06	0.14
Nb-Cl6	Nb	23.77	0.79	75.44
	Cl	17.47	82.35	0.18
Nb-C3	Nb	20.41	0.28	79.31
	C	19.28	80.67	0.05

Tabelle 5: Populationsanalyse der NBOs von **6**.

Der Vergleich der *trans*-LICC von Chloro- und Methyl-Liganden zeigt, dass die Methylgruppe die stärkere *trans*-Ladungskonzentration induziert ($\text{LICC}(\text{Cl}_{\text{äq}}) = 22.40$ / $\text{LICC}(\text{Me}_{\text{äq}}) = 40.84 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$). Nach dem hier vorgestellten Modell ist dies eine direkte Folge der stärker kovalenten Nb-C-Bindung im Vergleich zur mehr ionischen Nb-Cl-Bindung. Somit lässt sich nicht nur die Lage der Ladungskonzentrationen diskutieren, die relative Größe der Konzentration lässt darüber hinaus Rückschlüsse auf den jeweiligen Bindungscharakter zu.

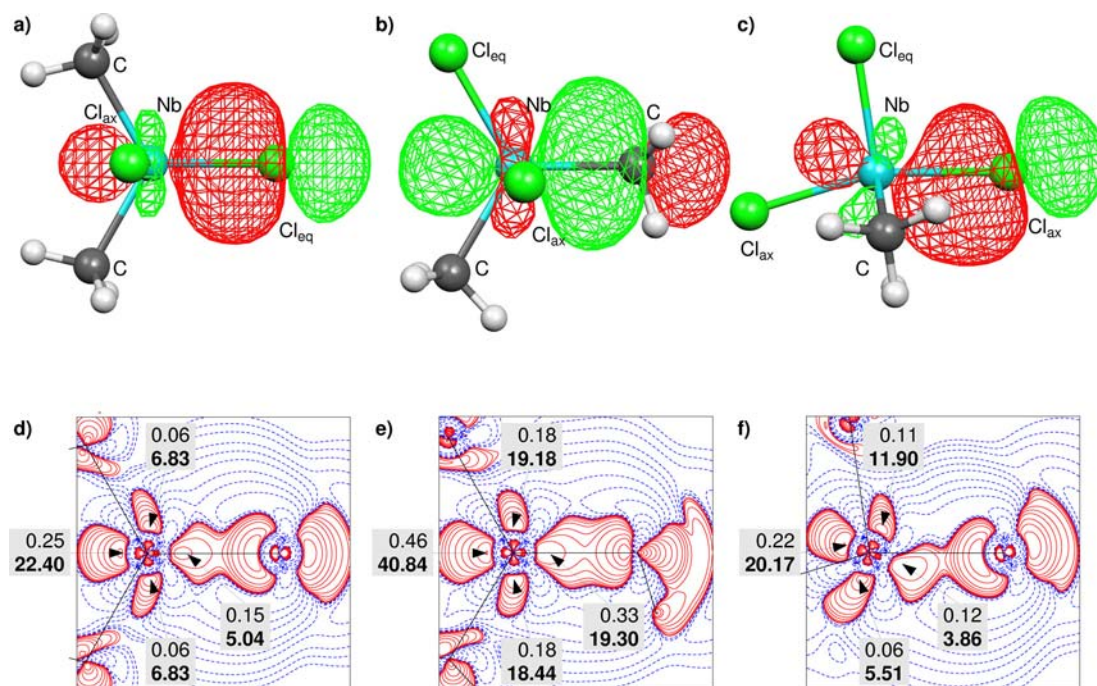


Abbildung 18: Isodichtekonturoberflächendarstellung in 6 des **a)** äquatorialen Nb-Cl-bindenden NBOs; **b)** äquatorialen Nb-C-bindenden NBOs; **c)** axialen Nb-Cl-bindenden NBOs. **d)-f)** zeigen jeweils $L(r)$ -Schnitte durch die in **a)-c)** dargestellte Molekülebene. Die Maxima in $L(r)$ sind mit Pfeilen markiert; Werte für $\rho(r)$ in $e\text{\AA}^{-3}$, $L(r)$ (Fett hervorgehoben) in $e\text{\AA}^{-5}$. Die Konturwerte entsprechen $\pm 2.0 \times 10^n$, $\pm 4.0 \times 10^n$, $\pm 8.0 \times 10^n e\text{\AA}^{-5}$ mit $n = 0, -3, -2, \pm 1$. Positive und negative Werte von $L(r)$ sind dabei durch rote Linien bzw. als blaue, gestrichelte Linien dargestellt.

Das NBO der stärker kovalenten Nb-C-Bindung weist einen deutlich höheren Beitrag der Nb-NAOs (35.33%) auf als dies für das NBO der polaren Nb-Cl-Bindung der Fall ist (18.78%). Der größere Metallcharakter des Nb-C bindenden NBOs führt zur Ausbildung einer, verglichen mit der *trans*-LICC(Cl) stärker ausgeprägten *trans*-LICC(C). Diese hat einen stärkeren Einfluss auf die Geometrie des Moleküls, wie dies aufgrund des VSEPR-Modells zu erwarten ist. Die Regel „stärker elektronegative Liganden beanspruchen weniger Platz in der Koordinationssphäre“ lässt sich also auch in der topologischen Analyse der Ladungsdichte wieder finden, hier allerdings um den Einfluss der *trans*-LICC erweitert, wie es von Bader *et al.* vorgeschlagen wurde [10]. Je elektronegativer der Ligand ist, desto stärker wird die *trans*-LICC abgebaut und desto geringer wird ihr sterischer Einfluss auf die Molekülgeometrie.

Es bildet sich ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen Kräften aus: a) Pauli Abstoßung zwischen den bindenden Elektronenpaare, b) Pauli Abstoßung zwischen den bindenden Elektronenpaaren und den Ladungskonzentrationen, c) Pauli Abstoßung zwischen den Ladungskonzentrationen und d) die sterische Abstoßung der Liganden.

Das Wechselspiel dieser verschiedenen Einflüsse auf die Molekülgeometrie lässt sich anhand einer Isokonturoberflächendarstellung von $L(\mathbf{r})$ diskutieren (Abb. 19). In dieser Darstellung werden sofort die unterschiedlich stark ausgeprägten LICC deutlich, gleichzeitig bestätigt sich das für Übergangsmetallatome typische Phänomen, dass BCC typischer Weise sehr schwach ausgeprägt sind. Demzufolge sind bei dem in Abb. 19 gewählten Isokonturwert neben den LICC keine BCC zu beobachten.

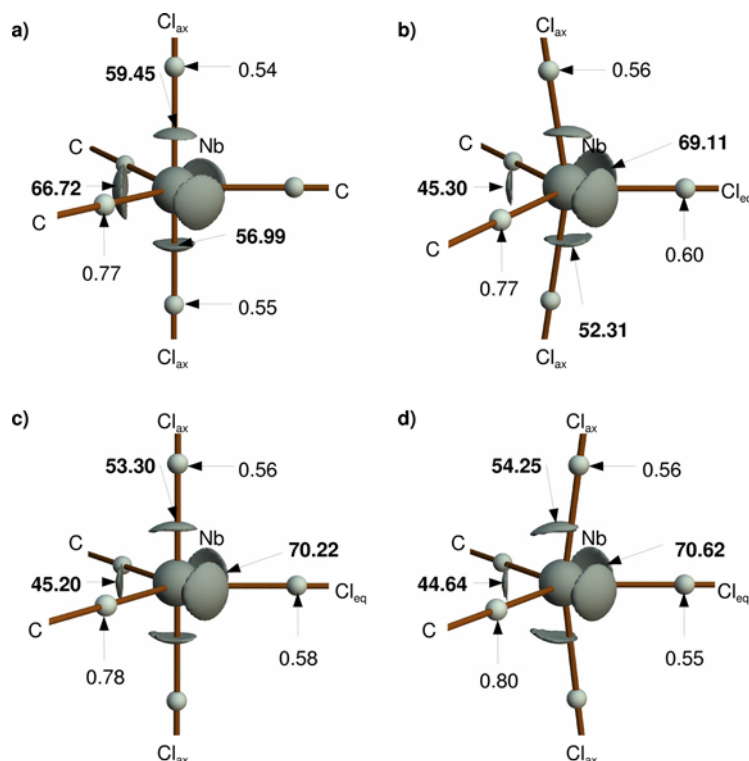


Abbildung 19: Dreidimensionale Isokonturdarstellungen von $L(\mathbf{r})$ bei $40 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ der Grundzustandsgeometrien von **a)** 5; **b)** 6 und von **c)** 6 mit einem auf 90° fixierten $\text{Cl}_{\text{ax}}-\text{Nb}-\text{Cl}_{\text{eq}}$ -Winkel; **d)** 6 mit einem Winkel $\text{Cl}_{\text{ax}}-\text{Nb}-\text{Cl}_{\text{eq}}$ von 83° . Die Werte von $\rho(\mathbf{r})$ an den BCPs (dargestellt als graue Kugeln) sind in $\text{e}\text{\AA}^{-3}$, die von $L(\mathbf{r})$ an den LICC am Nb Atom (fett gedruckt) in $\text{e}\text{\AA}^{-5}$.

Die Analyse der (3,-3)-kritischen Punkte in $L(\mathbf{r})$ ergibt das schon oben diskutierte Bild: Die LICC(C) sind allgemein stärker ausgeprägt als die LICC(Cl). Im Falle von **5** (Abb. 19a) liegen die starken LICC der Methyl-Liganden in der äquatorialen Ebene. Die trigonale Anordnung der Liganden ergibt dabei zusammen mit den LICC eine nahezu hexagonale Anordnung, die jedoch durch die leichte Pyramidalisierung des NbC_3 Fragments verzerrt wird. Die Ursache für diese Verzerrung wird nun deutlich: Durch die Abstoßung zwischen den Nb-C-bindenden Elektronenpaaren in der Ebene und den entsprechenden LICC weichen die Bindungen in die eine- und die LICC damit in die andere Richtung senkrecht zur Molekülebene aus. Die LICC liegen also geringfügig über der idealen NbC_3 -Ebene. Damit ergibt sich auch die Erklärung für die unterschiedlich langen Nb-Cl_{ax}-Bindungen: Die Nb-Cl-Bindung auf der Seite des kleineren Cl-Nb-C-Winkels ist länger als die gegenüberliegende. Gleichzeitig findet man auf dieser Seite die um etwa 2.45 eÅ^{-5} größere LICC des gegenüberliegenden Chloro-Liganden, der den kürzeren Bindungsabstand aufweist. Daraus folgt, dass aufgrund der geringeren Ligand-Ligand-Abstoßung eine kürzere Bindung Cl-Nb resultiert, die wiederum eine stärkere LICC induziert. Durch diese und durch die größere Ligand-Ligand-Abstoßung ergibt sich für den anderen Chloro-Liganden eine geringfügig längere Bindung. In **6** sind die Verhältnisse komplexer. Hier liegen unterschiedliche äquatoriale Liganden vor, die zu unterschiedlich starken LICC führen (Abb. 19b). Wiederum induzieren die Methyl-Liganden die verglichen mit den axialen Chloro-Liganden stärkeren *trans*-LICC. Deren *trans*-LICC sind wiederum größer als die durch den äquatorialen Chloro-Liganden hervorgerufene ligandeninduzierte Ladungskonzentration. Die größte Abstoßung wird sich also zwischen den Elektronenpaardomänen der Nb-C-Bindung und den *trans*-LICC (C) ergeben. Dies hat einen C-Nb-C-Winkel $<120^\circ$ zur Folge, der aufgrund des einfachen VSEPR-Modells nicht zu erklären ist. Die Abweichung des Cl_{ax}-NbCl_{ax}-Winkels von den idealen 180° ergibt sich durch die Abstoßung zwischen den bindenden Elektronen der Nb-Cl_{ax}-Bindung und den LICC(Cl_{ax}). Die Richtung der Verkippung wird wiederum durch die dominierende Abstoßung zwischen den Nb-

Cl-Bindungselektronenpaardomänen und den LICC(C) bestimmt. Dies führt zu einem Winkel Cl_{ax}-Nb-Cl_{äq} größer 90°, was sowohl im Experiment (96.5(6)°) als auch in den theoretischen Rechnungen (98.5°) bestätigt wird.

Ein PES-Scan durch Veränderung des Cl_{ax}-Nb-Cl_{äq}-Winkels verdeutlicht, dass das Molekül durch die steigende Abstoßung zwischen den LICC(C) destabilisiert wird wenn man den Cl_{ax}-Nb-Cl_{äq}-Winkel verkleinert (siehe Tab. 6 und Abb. 20). In Abb. 19 sind Isokonturoberflächen von $L(\mathbf{r})$ für die Cl_{äq}-Nb-Cl_{ax}-Winkel 90° (c) und 83° (d) gezeigt. Mit größer werdendem Cl_{ax}-Nb-Cl_{äq}-Winkel werden die LICC(C) stetig kleiner und die Nb-C-Bindungslängen nehmen aufgrund der steigenden Ligand-Ligand-Abstoßung zu. Entlang dieser Koordinate wird die dominante Abstoßung zwischen den LICC(C) kleiner und das Molekül wird dadurch bei einer Aufweitung des Cl_{ax}-Nb-Cl_{äq}-Winkels weniger stark destabilisiert als durch eine Verkleinerung dieses Winkels.

α	Bindungslängen			Bindungswinkel			LICC		
	Nb-Cl _{äq}	Nb-Cl _{ax}	Nb-C	\angle Cl _{äq} NbC	\angle Cl _{ax} NbC	\angle CNbC	(C)	(Cl _{ax})	(Cl _{äq})
83	2.385	2.363	2.156	122.3	93.7	115.5	70.62	54.25	44.64
88	2.351	2.364	2.163	121.7	91.1	116.7	70.43	53.64	45.13
90	2.343	2.364	2.167	121.4	90.0	117.2	70.22	53.30	45.20
93	2.331	2.363	2.170	120.8	88.5	118.4	69.84	52.96	45.37
98	2.319	2.361	2.178	119.5	86.1	121.0	69.12	52.39	45.41
103	2.314	2.361	2.185	117.5	84.0	125.0	68.28	51.93	45.39
108	2.313	2.361	2.189	115.1	82.5	129.8	67.37	51.63	45.19
113	2.316	2.363	2.190	112.6	81.4	134.8	66.35	51.45	44.75
118	2.322	2.365	2.188	110.3	80.6	139.5	65.29	51.27	43.99

Tabelle 6: Variation der Bindungslängen, Bindungswinkel, $L(\mathbf{r})$ der LICC am Nb Atom in **6** (C_{2v} Symmetrie), erhalten aus einer DFT-Scanrechnung mit schrittweise variierenden Werten für den Cl_{ax}-Nb-Cl_{äq}-Winkel α . Bindungslängen in Å, Winkel in °, $L(\mathbf{r})$ in eÅ⁻⁵.

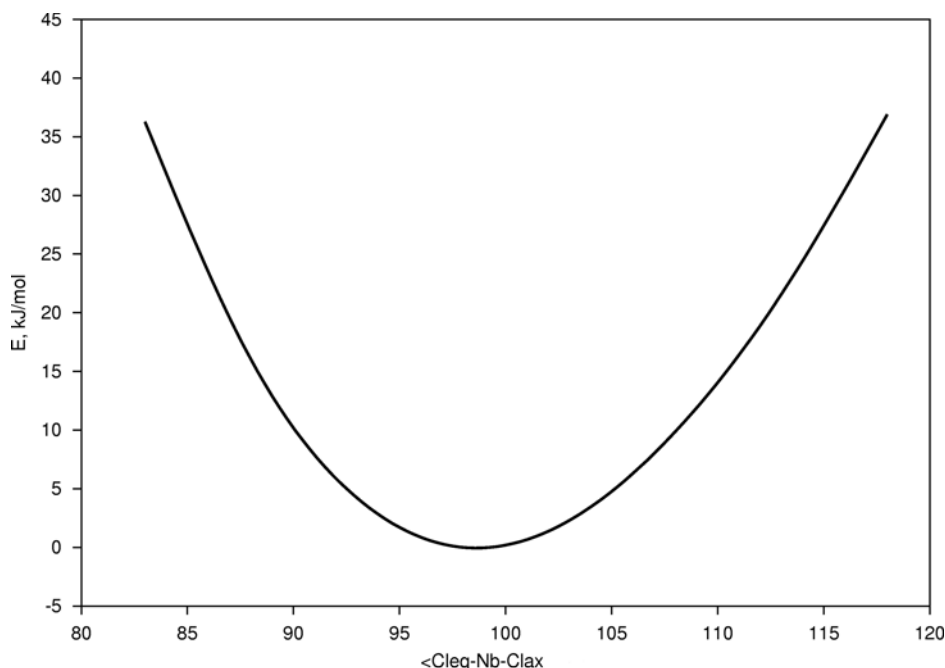


Abbildung 20: PES-Scan entlang des $\text{Cl}_{\text{ax}}\text{-Nb-Cl}_{\text{äq}}$ -Winkel α in **6**.

5.3 Topologische Analyse von Me_3ReO_2

Pentakoordinierte d^0 -Komplexe treten neben den Verbindungen der Elemente der 5. Gruppe auch bei Gruppe 7 Elementen auf. Dabei werden zwei der σ -gebundenen Liganden durch π -gebundene Liganden ersetzt. Ein Beispiel für eine solche Verbindung ist das schon zuvor erwähnte *Ward*-System Me_3ReO_2 **4**.

Nach dem VSEPR-Modell sollte sich eine verzerrt trigonal-bipyramidale Geometrie ergeben, wobei die doppelt gebundenen Oxo-Liganden ausschließlich äquatoriale Positionen besetzten. Dadurch wird die Abstoßung zwischen den größeren Doppelbindungselektronenpaardomänen und den übrigen Liganden minimiert, da sich so nur zwei statt drei 90° Winkel zu den anderen Liganden ergeben. Außerdem kann eine Verzerrung der trigonal-prismatischen Geometrie entlang des *reversed-Berry* Pfades vorhergesagt werden, da aufgrund der stärkeren Abstoßung zwischen den Doppelbindungen und den beiden einfach gebundenen axialen Methyl-Liganden diese axialen Liganden in Richtung des äquatorialen Methyl-Liganden verkippt

werden. In der Tat findet man in Röntgendiffraktionsexperimenten und auch in ab-initio-Rechnungen eine diesen Vorhersagen entsprechende Struktur (siehe Abb. 21 und Tab. 7) [80].

Bindung	Exp. ⁸⁰	Theorie
$r(\text{Re}-\text{C}_{\text{äq}})$	2.199(22)	2.183
$r(\text{Re}-\text{C}_{\text{ax}})$	2.122(6)	2.131
$r(\text{Re}-\text{O})$	1.703(3)	1.735
$\angle \text{C}_{\text{ax}}-\text{Re}-\text{C}_{\text{äq}}$	73.5(11)	73.7
$\angle \text{O}-\text{Re}-\text{O}$	123.0(20)	123.4
$\angle \text{O}-\text{Re}-\text{C}_{\text{äq}}$	118.5(10)	117.4

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **4** (in Å bzw. °).

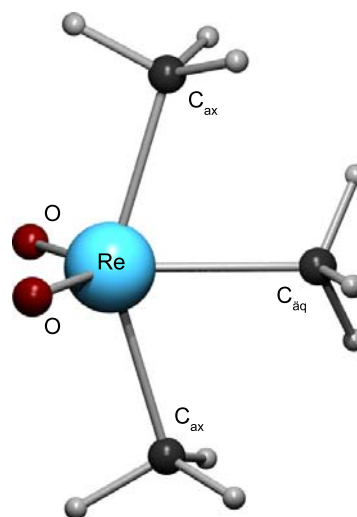


Abbildung 21: Kugel-Stab-Modell der Struktur von **4**.

Der Winkel zwischen den axialen Methyl-Liganden beträgt 147.46° , der Winkel zwischen den beiden äquatorialen Oxo-Liganden ist um ca. 3.5° gegenüber den idealen 120° aufgeweitet. Eine Besonderheit weisen die beiden axialen Methylgruppen auf. Die Re-C-H-Winkel für die ekliptisch angeordneten Wasserstoffatome sind deutlich kleiner als die idealen 109° . Für $\text{Re}-\text{C}_{\text{ax}}-\text{H}_{\text{ekl}}$ beträgt der Winkel 100.8° , für $\text{Re}-\text{C}_{\text{äq}}-\text{H}_{\text{ekl}}$ 103.4° . Die außerhalb der ReC_3 -Ebene liegenden Wasserstoffatome bilden dagegen Winkel von 111.1° und 113.3° für die axialen- bzw. von 113.1° für die äquatoriale Methylgruppe (Punktgruppe C_s). Diese Verzerrungen deuten nach Haaland, Scherer *et al.* auf eine schwache agostische Wechselwirkung in **4** hin, welche die hier gefundene EBT-Struktur stabilisieren könnte [80].

Anhand von **4** soll zunächst die d -Orbitalaufspaltung im trigonal-bipyramidalen Ligandenfeld und der Einfluss der π -Liganden auf die Struktur diskutiert werden, bevor anschließend die Topologie der Elektronendichte analysiert und zur Erklärung der strukturellen Verzerrungen herangezogen wird.

Im unverzerrt trigonal-prismatischen Ligandenfeld spalten die d -Orbitale gemäß dem in Abb. 22 dargestellten MO-Diagramm auf. Die Gesamtenergie durchläuft bei Variation des Winkels α (dem Winkel zwischen den axialen und dem äquatorialen Liganden in dessen Richtung die Verkippung erfolgt), zwei lokale Minima. Diese liegen bei homoleptischen Komplexen mit reinen σ -Liganden wie dem $[\text{TiH}_5]^-$ nach *extended Hückel*-Rechnungen von Ward *et al.* bei 120° und 70° , wobei die niedrigere Gesamtenergie für einen Winkel von 120° gefunden wird [19].

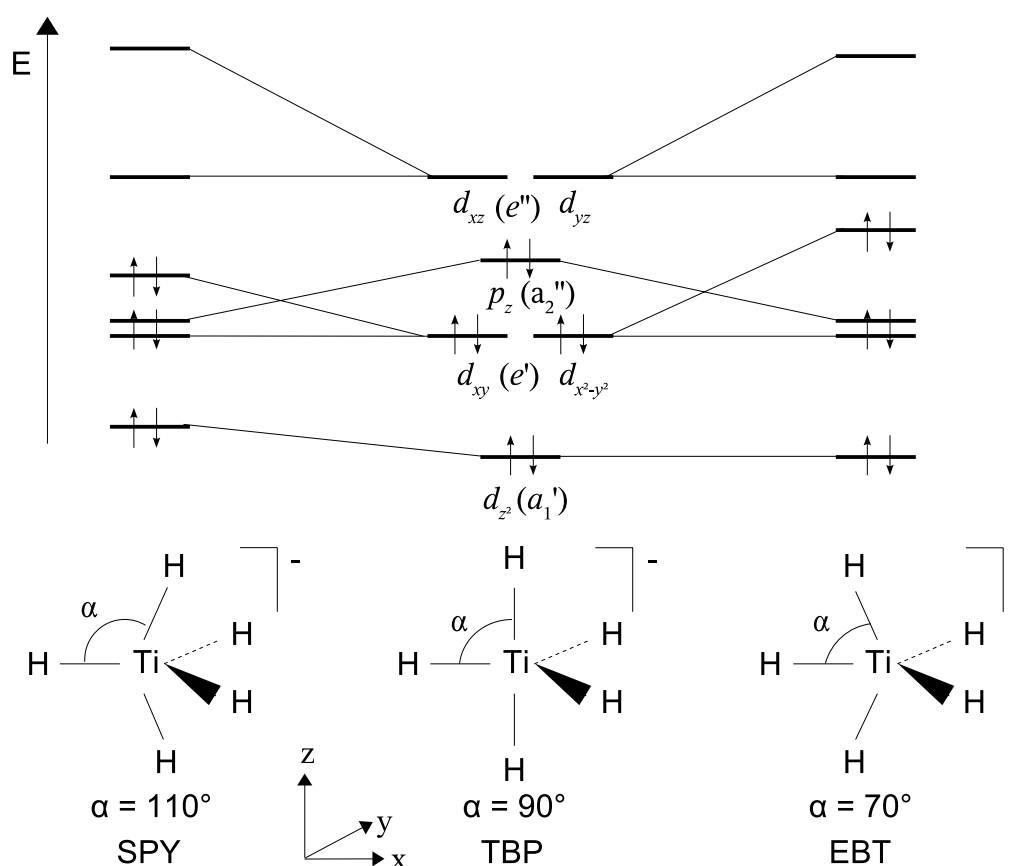


Abbildung 22: Qualitative MO-Diagramme des $[\text{TiH}_5]^-$ für die SPY, TBP und EBT-Geometrie nach [19]. Die an den Bindungen beteiligten s -Orbitale (a_1') sind vernachlässigt worden.

Daraus lässt sich eine Bevorzugung der Verkippung entlang des *Berry-Pathways* ableiten, die zu einer SPY-Struktur führt. Eine solche Verzerrung der idealen TBP-Struktur wurde in Abschnitt 5.2 für das Me_2NbCl_3 gefunden. Nach Ward *et al.* ist die Bevorzugung verzerrter Strukturen auf den schon in Abschnitt 3.3 diskutierten Jahn-Teller-Effekt zweiter Ordnung zurückzuführen, wodurch eine Beimischung des hauptsächlich liganden-zentrierten HOMOs zum hauptsächlich Metall-zentrierten LUMO entsteht [19]. Demnach sollten elektropositive σ -Donor-Liganden bzw. elektronegative Metallatome das HOMO-LUMO-Gap verkleinern und so eine Verzerrung zu einer SPY-Struktur begünstigen.

Analog zu diesen Überlegungen lässt sich für ein allgemeines System $[\text{MD}_2\text{L}_3]^x$ (D: π -Donor-Ligand) eine Bevorzugung der EBT- gegenüber der SPY-Struktur vorhersagen. Hier ergeben sich in einem PES-Scan entlang des $\text{L}_{\text{ax}}\text{-M-L}_{\text{äq}}$ -Winkels α für das System $[\text{Ti}(\text{NH}_2)_2\text{H}_3]^+$ ebenfalls zwei lokale Minima bei 70° und bei 110° , wobei das Minimum bei 70° energetisch deutlich begünstigt ist [19]. Dieser Wert liegt nahe an den für das EBT-System **4** gefundenen 73.73° . Haaland, Scherer *et al.* haben an **4** auf der Grundlage der GED-Messungen DFT-Rechnungen durchgeführt und die MO-Orbitale analysiert [80].

Die entscheidenden Valenzorbitale sind nach dieser Studie zwei σ -bindende MOs (siehe Abb. 23). Das HOMO-4 wird zusammengesetzt aus dem Metall d_{z^2} -Orbital und sp -Hybridorbitalen der axialen Kohlenstoffatome; das HOMO-1 entsteht aus einem Metall d_{yz} -Orbital und wiederum zwei sp -Hybriden an den axialen Kohlenstoffatomen. Eine Maximierung der Überlappung im Falle des HOMO-4 würde einen $\text{C}_{\text{ax}}\text{-Re-C}_{\text{äq}}$ -Winkel von 90° bewirken, im Falle des HOMO einen Winkel von ca. 45° . Demnach wäre der in **4** gefundene Winkel von ca. 74° ein „Kompromiss“ zwischen diesen beiden Werten. Der „Mittelwert“ läge bei ca. 68° , wenn beide Orbitale gleichen Einfluss hätten. Die Abweichung von diesem idealen Wert ist nach diesem Bild auf Ligand-Ligand-Abstoßungskräfte zurückzuführen.

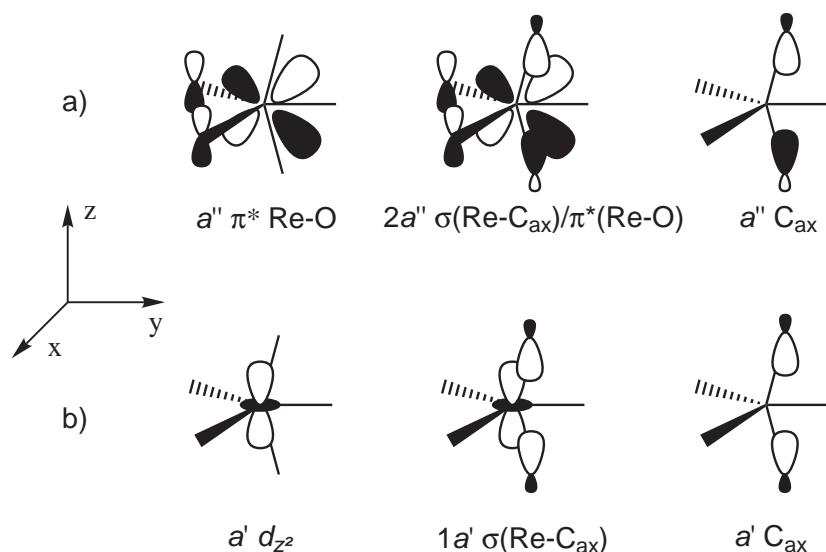


Abbildung 23: Konstruktion des **a)** HOMO-1 und **b)** HOMO-4 Grenzorbitals in **4**.

Beiden hier angeführten Erklärungen für die Struktur von **4** liegen ausführliche quantenchemische Rechnungen und Grenzorbitalbetrachtungen zugrunde. Im Folgenden sollen dieser MO-theoretischen Sichtweise die in Abschnitt 5.2 entwickelten, auf der Topologie der Elektronendichte basierenden Argumente gegenübergestellt werden. Dabei lassen sich einige Vorhersagen machen, aufgrund derer die Struktur von **4** verständlich wird: (i) die Methyl-Liganden werden starke *trans*-LICC in der Valenzschale des Rheniumatoms induzieren; (ii) die beiden Sauerstoffatome werden als π -Donor-Liganden starke *trans*-LICC induzieren; (iii) die von den Liganden induzierten *trans*-LICC werden versuchen, ihre Wechselwirkung mit den bindenden Elektronen der Re-Ligand-Bindungen zu minimieren.

Aufgrund dieser einfachen Vorhersagen ist ersichtlich, dass sich bei stark kovalent gebundenen Liganden wie dem Methyl-Liganden kein Valenzwinkel C-Re-C von 180° ausbilden wird. Vielmehr wird eine Abwinkelung erfolgen, durch die sich die LICC der gegenüberliegenden Methylgruppen und die bindenden Elektronen räumlich möglichst weit separieren. Legt man die nach dem VSEPR-Konzept geforderte äquatoriale Anordnung der Oxo-Liganden zugrunde, muss nun wieder

zwischen der Abwinkelung nach dem Berry-Pfad oder entlang des inversen Berry-Pfades unterschieden werden. Zudem stellt sich die Frage, ob sich eine zu **5** analoge Pyramidalisierung des O_2ReC -Fragments ergeben sollte. Um dies im Vergleich zu **5** und **6** zu entscheiden, seien an dieser Stelle kurz die im vorangegangenen Abschnitt diskutierten Argumente wiederholt.

Im Falle von **6** treten in der Me_2NbCl -Ebene zwei starke LICC der Methyl-Liganden und eine schwache LICC des Chloro-Liganden auf. Die beiden axialen Chloro-Liganden haben die Möglichkeit, entweder in Richtung der stark polaren Nb-Cl-Bindung zu verkippen oder aber zwischen die beiden stärker kovalent gebundenen Methyl-Liganden. In diesem Falle ist die Position zwischen den äquatorialen Methyl-Liganden begünstigt, da sich hier nur die schwache LICC des Chloro-Liganden befindet. Gleichzeitig ist die Wechselwirkung innerhalb der trigonalen Grundfläche zwischen den LICC(C) und der polaren Nb-Cl-Bindung so gering, dass sich keine Pyramidalisierung ausbildet.

In **5** befinden sich in der trigonalen Grundebene drei stark kovalent gebundene Liganden, die ihrerseits drei starke LICC(C) induzieren. Die äquatorialen Chloro-Liganden induzieren dagegen nur sehr schwache LICC(Cl). Es erfolgt keine Abwinkelung der axialen Liganden, da zum einen keine günstige Position in der äquatorialen Ebene zur Verfügung steht (entweder durch Abstoßung durch stark kovalente Bindung oder starke LICC) und zum anderen die Wechselwirkung der schwachen LICC(Cl) mit der stark polaren Nb-Cl-Bindung als treibende Verzerrungskraft eher gering ist. Dadurch erfolgt lediglich eine Aufweitung der Nb-Cl-Bindung, aber keine Abwinkelung. Die Pyramidalisierung der C_3Nb -Ebene ergibt sich aus der deutlichen Wechselwirkung der starken LICC(C) mit den kovalenten Nb-C-Bindungen.

Für **4** trifft das letzte Argument ebenfalls zu: In der trigonalen Ebene befinden sich stark kovalent-gebundene Liganden ($1 \times \sigma(Re-C)$; $2 \times \sigma/\pi(Re-O)$), die eine starke Lokalisierung der Bindungselektronendomänen aufweisen. Allerdings befinden sich nun in axialer Position ebenfalls kovalent gebundene Liganden mit $\sigma(Re-C)$ -

Bindungen, die dementsprechend starke LICC induzieren. Nun kommt ein Kräftegleichgewicht wie in **5** nicht mehr zum Tragen. Die starken LICC(C) der axialen Liganden erzwingt eine Abwinkelung der Methyl-Liganden. Diese erfolgt zwangsweise in die Richtung der schwächeren, äquatorialen Re-C-Bindung. Diese ist zwar stark kovalent, die Wechselwirkung wird aber gegenüber einer Abwinkelung in die Richtung der Ladungskonzentrationen LICC(O) bzw. LICC(C) bevorzugt. Auch eine Abwinkelung in Richtung der sterisch anspruchsvollen $\pi(\text{Re-O})$ -Bindung würde zu einer stärkeren energetischen Destabilisierung führen.

Eine Isokonturoberflächendarstellung von $L(\mathbf{r})$ der Elektronendichte von **4** belegt die oben angestellten Überlegungen (siehe Abb. 24). In der trigonalen Ebene sind die ausgedehnten LICC(O) deutlich sichtbar. Ihre Größe belegt das Argument des VSEPR-Konzepts, nachdem doppelt gebundene Liganden eine äquatoriale Position bevorzugen. Stünden sie in axialer Position, so müssten diese eine extreme Abwinkelung aufweisen um die Wechselwirkung zwischen der bindenden Elektronendichte und den ausgedehnten LICC zu minimieren. Dies würde zu starken Ligand-Ligand-Abstoßungen führen. Die LICC(O) sind auch der Grund für den um ca. 3° gegenüber den idealen 120° vergrößerten O-Re-O-Winkel, da so die Wechselwirkung der LICC(O) mit der bindenden Elektronendichte der äquatorialen Re-C-Bindung minimiert wird.

Gegenüber den Methyl-Liganden bilden die drei LICC($C_{\text{ax}}/C_{\text{äq}}$) zusammen einen ausgedehnten Bereich konzentrierter Ladungsdichte. Man erkennt deutlich, dass die axialen Liganden dieser ausgedehnten CC ausweichen und der Winkel $C_{\text{ax}}\text{-Re-}C_{\text{ax}}$ dadurch von 180° auf 147.5° verkleinert wird. Würde dabei die Abwinkelung in die Richtung des $C_{\text{ax}}\text{-Re-}C_{\text{ax}}$ -Fragments zwischen die Oxo-Liganden erfolgen, würde dies eine starke Wechselwirkung der LICC(C) mit den starken LICC(O) zur Folge haben. Im Gegensatz zu **6**, in dem durch die stark polare Nb-Cl-Bindung die LICC(Cl) deutlich weniger stark ausgeprägt sind, ist für **4** somit die Verzerrung entlang des *reversed-Berry* Pfades bevorzugt.

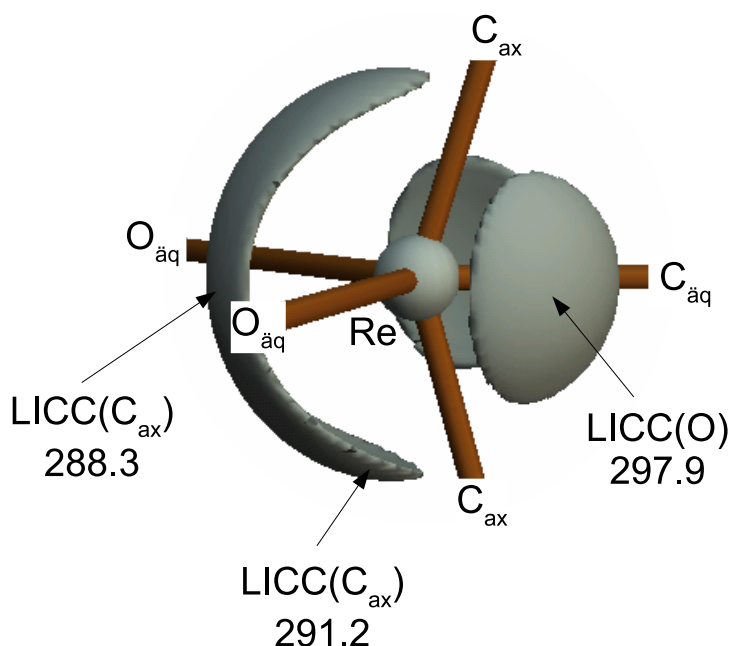


Abbildung 24: Isokonturoberflächendarstellung von $L(\mathbf{r})$ von **4** bei $270 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$. Die Zahlenwerte geben die maximalen $L(\mathbf{r})$ Werte für die LICC in $\text{e}\text{\AA}^{-5}$ an.

Zusammenfassend kann an den drei bisher diskutierten Beispielen von d^0 -Übergangsmetallkomplexen **5**, **6** und **4** gezeigt werden, dass die Geometrie dieser Verbindungen durch ein Gleichgewicht der Pauli-Abstoßungsbeiträge zwischen Ladungskonzentrationsdomänen und bindenden- bzw. nichtbindenden Elektronenpaardomänen bestimmt wird. Nach den bisherigen Erkenntnissen dominieren dabei jedoch nahezu ausschließlich die Abstoßungskräfte zwischen den Domänen ausgeprägter Ladungskonzentration. Aus diesem Grund sollten Strukturvorhersagen auch unbekannter Verbindungen mit diesem Konzept möglich sein.

Die für diese Studien angewandte Partitionierung der totalen Elektronendichte auf Grundlage des NBO-Ansatzes hat es dabei erstmals ermöglicht, die Natur der LICC in der Valenzschale von d^0 -Übergangsmetallen zu erklären. Dabei konnte das vollständige Polarisationsmuster von Komplexverbindungen als Summe der bindenden NBOs reproduziert werden. Im folgenden Abschnitt sollen diese Ergebnisse benutzt werden, um den Einfluss von zusätzlichen d -Elektronen in der Valenzschale des Zentralmetalls zu untersuchen. In nicht- d^0 -Systemen ist zusätzlich

zu den Wechselwirkungen der LICC mit der bindenden Elektronendichte der Liganden bzw. der Wechselwirkung der LICC untereinander, ein Einfluss der jetzt besetzten, nicht-bindenden d -Orbitale zu erwarten. Wie groß und welcher Art dieser Einfluss ist, soll im Folgenden durch den Vergleich von hexakoordinierten d^0 -Komplexen mit hexakoordinierten d^I -Komplexen des Rheniums bzw. Wolframs geklärt werden.

5.4 Hexakoordinierte d^0 - und d^I -Komplexe

Die im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten Modelle sollen in diesem Abschnitt auf homoleptische, hexakoordinierte d^0 - und d^I -Komplexe ausgeweitet werden. Im Gegensatz zu den strukturell sehr flexiblen pentakoordinierten Verbindungen existieren mit dem Oktaeder oder dem trigonalen Prisma ideale, hochsymmetrische und häufig anzutreffende Koordinationsgeometrien für diese Verbindungsklasse. Nach dem VSEPR-Konzept sollten jedoch Verbindungen des Typs $[M(CH_3)_6]$ im Grundzustand eine oktaedrische und keine trigonal-prismatische Geometrie aufweisen. Auf der Basis von EHT-Rechnungen postulierten Eisenstein *et al.* 1986 jedoch, dass der Hexahydridkomplex $[TiH_6]^{2-}$ **1** nicht oktaedrisch, sondern vielmehr trigonal prismatisch gebaut sein sollte [47]. Kurze Zeit später wurde von Morse und Girolami experimentell die Festkörperstruktur des $[Zr(CH_3)_6]^{2-}$ bestimmt [93]. Das Ion liegt als nahezu reguläres trigonales Prisma mit D_{3h} Gerüstsymmetrie vor und war damit der erste, experimentell bestätigte nicht-oktaedrische d^0 -Hexamethylkomplex. Über die Struktur des neutralen und ebenfalls experimentell zugänglichen $[W(CH_3)_6]$ **2** wurde lange diskutiert. Zunächst wurde hier eine oktaedrische Struktur angenommen [94,95,96], dann die eines regulären Prismas [14]. Schließlich konnte durch Röntgendiffraktionsexperimente gezeigt werden, dass **2** als verzerrt trigonales Prisma mit C_3 Symmetrie vorliegt [61,97,98]. Für den d^I -Komplex $Re(CH_3)_6$ **3** wurde auf der Basis von Röntgenstrukturanalysedaten

zunächst ebenfalls eine verzerrt trigonal-prismatische Struktur angenommen [61]. Später stellte sich heraus, dass im Rahmen dieser Studie zunächst eine falsche Raumgruppe gewählt wurde und **3** tatsächlich eine unverzerrt trigonal prismatische Struktur mit D_3 Symmetrie besitzt [99].

Inzwischen wurden für die Komplexe $[\text{M}(\text{CH}_3)_6]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Zr}$), $[\text{M}(\text{CH}_3)_6]^-$ ($\text{M} = \text{Nb}$, Ta) und $[\text{M}(\text{CH}_3)_6]$ ($\text{M} = \text{Mo}$, W , Re) prismatische Strukturen experimentell bestätigt [93,99,100]. Tabelle 8 zeigt einen Vergleich der experimentellen und theoretischen Strukturparameter dieser Verbindungen.

Molekül	Methode	$r(\text{M-C1})$	$r(\text{M-C2})$	$\angle\text{C1-M-C2}$	$\angle\text{C1-M-C3}$	$\angle\text{C3-M-C4}$	Ref.
$[\text{Zr}(\text{CH}_3)_6]^{2-}$	Exp.	2.383	2.383	88.93	77.51	82.36	[93]
	Theorie	2.397	* ^a	85.0	77.4	* ^a	[101]
$[\text{Nb}(\text{CH}_3)_6]^-$	Exp.	2.219	2.234	87.94	77.64	81.92	[99]
	Theorie	2.253	2.268	90.2	79.8	77.3	[101]
$[\text{Ta}(\text{CH}_3)_6]^-$	Exp.	2.218	2.237	86.36	75.26	83.32	[99]
	Theorie	2.266	* ^a	84.8	77.8	* ^a	[101]
$[\text{Mo}(\text{CH}_3)_6]$	Exp.	2.107	2.190	95.07	76.41	75.84	[100]
	Theorie	2.136	2.206	97.3	74.7	75.5	[101]
$[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$	Exp.	2.115	2.192	95.54	76.05	75.82	[99]
	Theorie	2.141	2.195	95.8	76.0	75.7	^b
$[\text{Re}(\text{CH}_3)_6]$	Exp.	2.128	2.128	83.90	79.25	83.47	[99]
	Theorie	2.139	2.139	83.6	79.3	83.6	^b

^a symmetrieäquivalent mit M-C1 bzw. C1-M-C3 (D_3 -Symmetrie). ^b Diese Arbeit

Tabelle 8: Vergleich der strukturellen Parameter einiger Hexamethylkomplexe. Bindungslängen in Å, Bindungswinkel in °.

In dieser Reihe zeigen $[\text{Mo}(\text{CH}_3)_6]$ und $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$ **2** Strukturen, die signifikant von der idealen D_3 -Symmetrie abweichen. Die C1-M-C2- und C3-M-C4-Winkel unterscheiden sich um 19.23[21.8]° für $\text{M} = \text{Mo}$ bzw. 19.72[20.8]° für $\text{M} = \text{W}$ (theoretische Werte in Klammern), die Länge der M-C1 und M-C2-Bindung um 0.08

[0.07] Å für $M = \text{Mo}$ bzw. 0.08[0.05] Å für $M = \text{W}$. Dabei sind die M-C-Bindungen auf der Seite der größeren C-M-C-Winkel jeweils verkürzt. Für die deutlich weniger stark verzerrten Systeme mit $M = \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Ta}$ und Re steigt das Ausmaß der Verzerrung ausgehend vom $[\text{Re}(\text{CH}_3)_6]$ **3**, das eine nahezu ideale D_3 Symmetrie aufweist, über $[\text{Ta}(\text{CH}_3)_6]^-$ und $[\text{Nb}(\text{CH}_3)_6]^-$ zum $[\text{Zr}(\text{CH}_3)_6]^{2-}$ an. In einer theoretischen Studie wurde für $[\text{Zr}(\text{CH}_3)_6]^{2-}$, $[\text{Ta}(\text{CH}_3)_6]^-$ und **3** ein reguläres Prisma mit D_3 Symmetrie als Grundzustandsgeometrie gefunden, für $[\text{Nb}(\text{CH}_3)_6]^-$, $[\text{Mo}(\text{CH}_3)_6]^-$ und $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]^-$ eine verzerrt trigonale Geometrie mit C_3 Symmetrie. Diese Ergebnisse werden durch die experimentellen Daten bis auf $M = \text{Zr}$ bestätigt.[†]

Als Ursache für das Auftreten der prismatischen Strukturen wird u. a. die Maximierung der d -Orbitalbeteiligung an den Metall-Ligand σ -Bindungen angegeben. Die Argumentation folgt dabei den in Abschnitt 3.3 dargestellten Argumenten einer Jahn-Teller-Verzerrung 2. Ordnung. Im Folgenden wird anhand einer topologischen Analyse von **2** und **3** eine anschauliche Erklärung für die Ausbildung der *non*-VSEPR-Strukturen gegeben. Dabei wird besonders der Einfluss des zusätzlichen d -Elektrons diskutiert.

Nach den in Abschnitt 5.2 und 5.3 angestellten Überlegungen führt in **2** jede der W-C-Bindungen zu einer starken *trans*-LICC auf der gegenüberliegenden Seite der Bindung. Diese LICC-Domänen würden in einer oktaedrischen Koordinationsgeometrie mit der Bindungselektronendomäne der jeweils gegenüberliegenden W-C-Bindung zusammentreffen. Die dadurch auftretende Pauli-Abstoßung wird jedoch im Fall einer alternativen trigonal-prismatische Anordnung der Liganden um das Zentralmetall minimiert (Abb. 25). Dabei wird der Abstand der LICC von den bindenden Elektronenpaardomänen maximiert, sie bilden eine bezüglich des Koordinationsprismas der Liganden invertierte, ebenfalls prismatische Anordnung aus. Wie eine Isokonturoberflächendarstellung von $L(\mathbf{r})$ zeigt, treten

[†]Da es sich hier um eine ionische Festkörperverbindung handelt, sind hier Verzerrungen durch zusätzliche Anion-Kation-Wechselwirkungen bzw. Packungseffekte als Grund für diese Diskrepanz anzunehmen.

dabei jeweils zwischen zwei Methyl-Liganden ausgedehnte Bereiche lokal konzentrierter Elektronendichte auf (siehe Abb. 25). Die Verzerrung des trigonalen Prismas zeigt sich daran, dass auf der Seite der trigonalen Grundfläche, die von den drei Methyl-Liganden aufgespannt wird die jeweils die größeren C-W-C-Winkel und die längeren W-C-Abständen aufweisen, die drei LICC der gegenüberliegenden Liganden zu einer ausgedehnten CC verschmelzen. Die entsprechenden *trans*-LICC der gegenüberliegenden Liganden mit dem größeren C-W-C-Winkel liegen weiter auseinander treten in Abb. 25 als individuelle, separierte CC auf.

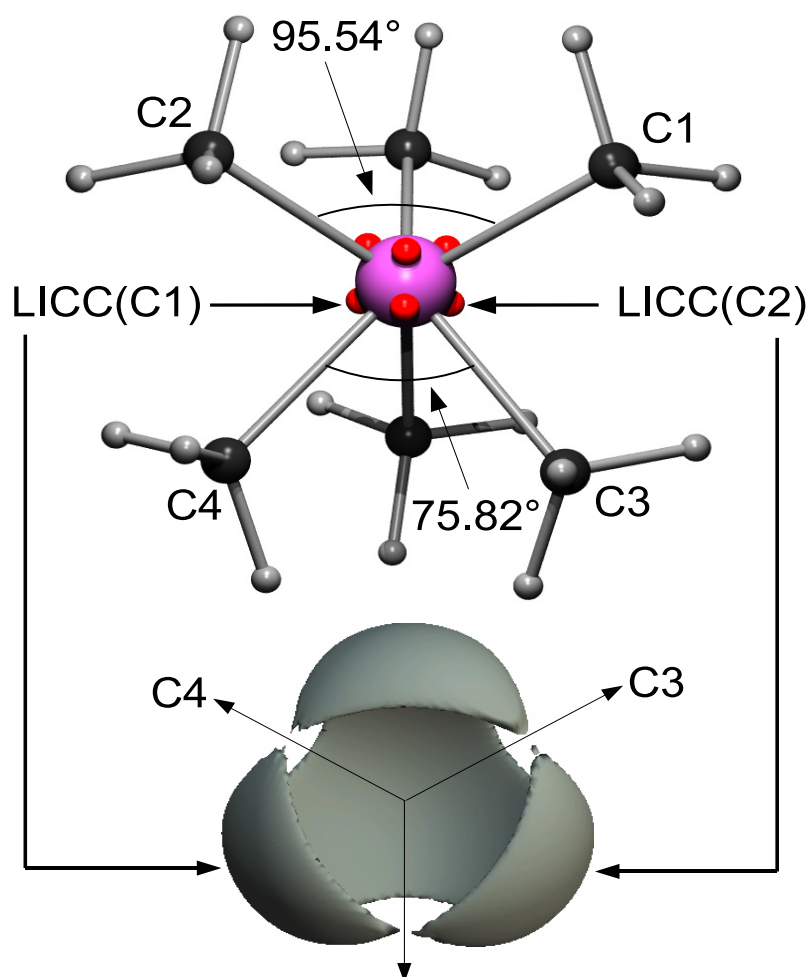


Abbildung 25: Kugel-Stab-Modell von 2, die roten Kugeln kennzeichnen die Lage der CC in der Valenzschale des Wolframatoms; sowie dreidimensionale Isokonturoberflächendarstellung von $L(\mathbf{r}) = 220 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ von 2; Ansicht entlang der pseudo-dreizähligen Achse.

Um nun den Einfluss des ungepaarten Elektrons in **3** zu untersuchen, wurde zunächst das kationische d^0 -Modellsystem $[\text{Re}(\text{CH}_3)_6]^+ 3^+$ betrachtet. In quantenchemischen Rechnungen findet man eine ähnliche Geometrie wie in **2**. Auch hier liegt eine verzerrt trigonal-prismatische Koordination des Zentralmetalls mit zwei unterschiedlich langen Re-C-Bindungen (2.073 Å bzw. 2.176 Å) und zwei verschieden großen C-Re-C-Winkeln (73.90° bzw. 98.75°) vor. Entsprechend liefert die topologische Analyse der Elektronendichte ebenfalls ein ähnliches Bild (siehe Abb. 26). Wieder verschmelzen auf der Seite der Liganden mit dem größeren C-Re-C-Winkel die drei *trans*-LICC der gegenüberliegenden Liganden zu einer CC in axialer Position, wobei hier tatsächlich nur eine lokale CC gefunden wird und nicht mehr drei einzelne, jedoch nahezu verschmolzene Konzentrationen wie es in **2** der Fall war. Auf der gegenüberliegenden Seite sind an dieser Stelle wiederum drei separierte LICC zu finden.

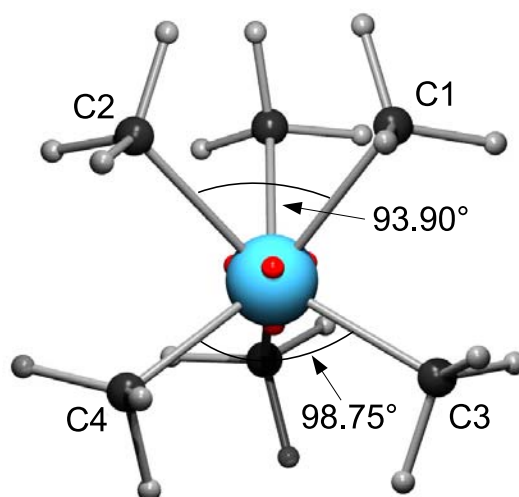


Abbildung 26: Kugel-Stab-Modell von **3**⁺; die Lagen der auftretenden CC sind durch rote Kugeln markiert.

Betrachtet man nun das d^1 -System **3**, so findet man eine unverzerrt trigonal prismatische Koordination des Metallzentrums mit einem Re-C-Abstand von 2.139 Å und einem mittleren C-Re-C-Winkel von 83.4° . Diese Veränderung in der

Koordinationsgeometrie muss auf den Einfluss des ungepaarten d -Elektrons am Rheniumatom zurückzuführen sein. Einen Hinweis auf die Ursache dafür liefert eine NBO-Analyse von **3**. Das zusätzliche d -Elektron befindet sich in einem d_{z^2} -artigen NBO, welches senkrecht zu den beiden trigonalen Grundflächen des Koordinationsprismas ausgerichtet ist (siehe Abb. 27).

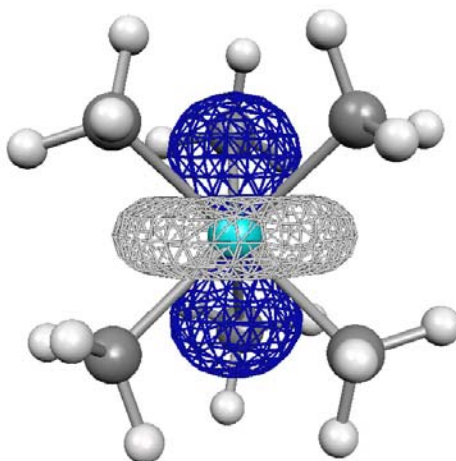


Abbildung 27: Isokonturoberfläche ($\rho(\mathbf{r}) = 0.05$ a.u.) des einfach besetzten NBOs in **3**.

Der zusätzliche sterische Anspruch dieses einfach besetzten, d_{z^2} -artigen Orbitals führt zu einer Symmetrisierung der Koordinationssphäre am Rheniumatom. In $L(\mathbf{r})$ hat dies zur Folge, dass nun beide der axialen Positionen ein (3,-3) Maximum in $L(\mathbf{r})$ aufweisen (siehe Abb. 28). Das zusätzliche d -Elektron führt also in diesem Falle zu einer symmetrischeren Anordnung der Liganden und auch der entsprechenden CC. Halbbesetzte d -Orbitale führen demnach zu Ladungskonzentrationen, welche die ligandeninduzierten CC dominieren und damit strukturbestimmend sind, ähnlich wie dies im Rahmen des VSEPR-Konzepts für freie Elektronenpaare formuliert wurde. Anhand dieses Beispiels wird das Zusammenspiel der einzelnen Pauli-Kräfte zwischen LICC, bindenden Elektronenpaardomänen und zusätzlichen nicht-bindenden Domänen freier d -Elektronen in der Valenzschale deutlich.

Im d^0 -System **2** führt die Ausbildung starker LICC zum Wechsel der Koordinationsgeometrie vom Oktaeder zum trigonalen Prisma, in dem sich die LICC

und bindenden Elektronenpaardomänen energetisch günstiger anordnen können. Der Einfluss ligandeninduzierter CC wird jedoch im Falle von **3** durch Ladungskonzentration aufgrund der Präsenz eines freien d -Elektrons überdeckt.

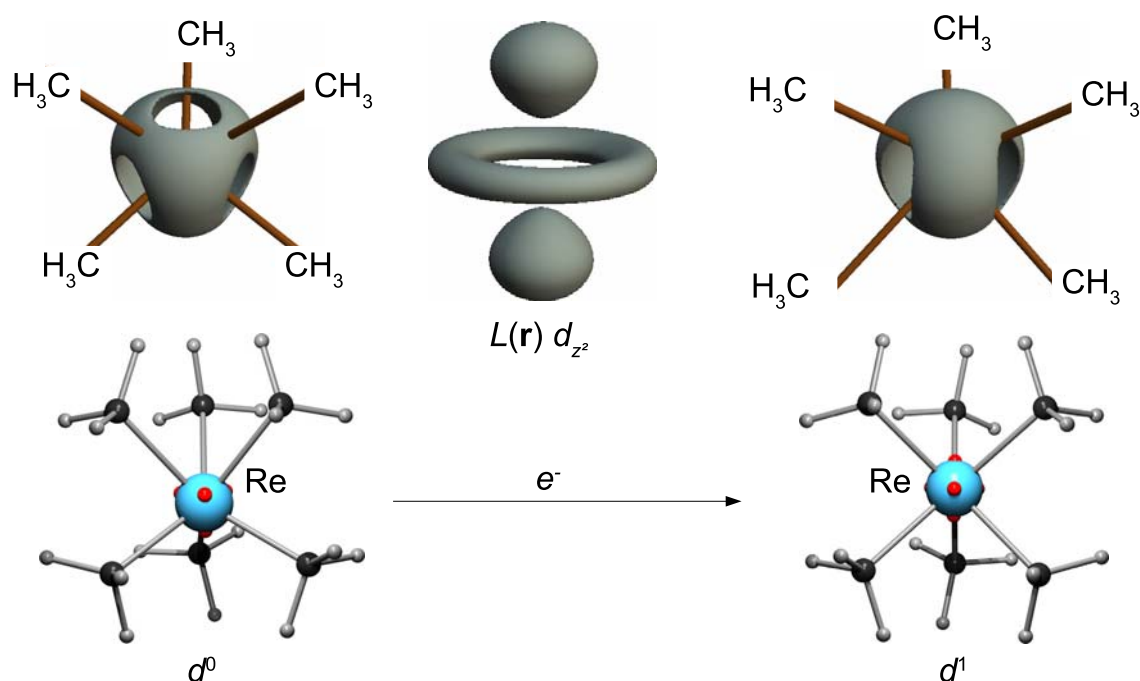


Abbildung 28: Veränderung des Polarisierungsmuster von 3^+ durch das zusätzlich halb besetzte d_{z^2} -Orbital in **3**. Oben sind die jeweiligen Isokonturoberflächen von $L(\mathbf{r})$ bei $245 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ für die Rheniumatome bzw. bei $20 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ für das einfach besetzte NBO gezeigt, darunter Kugel-Stab-Modelle, in denen durch rote Kugeln die Lage der resultierenden LICC gekennzeichnet ist.

Der sterische Anspruch dieser Domäne in der Valenzschale des Rheniumatoms führt zu einer Symmetrisierung der prismatischen Geometrie. Die in d^0 -Systemen deutlich hervortretenden LICC werden demnach durch die Beiträge freier d -Elektronen überlagert. Um also das Polarisationsmuster an Metallzentren mit zusätzlichen d -Elektronen analysieren zu können, ist eine Trennung dieser beiden Einflüsse nötig. Dazu bietet sich die in Abschnitt 4 eingeführte Partitionierung der Elektronendichte via NBO-Methode an. Wie im folgenden Abschnitt diskutiert wird, können durch diese Methode die einzelnen Beiträge zum Gesamtpolarisationsmuster separiert werden, wodurch auch im Falle von nicht- d^0 Metallen eine eindeutige Zuordnung der CC möglich wird.

Abschließend sei darauf hingewiesen, dass die Bevorzugung der prismatischen Geometrie gegenüber der oktaedrischen Koordination der hier diskutierten d^0 -Hexamethylkomplexe nicht ohne weiteres auf andere, hexakoordinierte Komplexe übertragbar ist. In d^0 -Systemen mit elektronegativen π -Donor-Liganden $[MX_6]$ ($M = Cr, Mo, W$; $X = Halogen, OR, NR_2$), welche nicht in der Lage sind, dominante LICC auszubilden, wird vielmehr die oktaedrische Koordination bevorzugt [101].

6 Ligandeninduzierte Ladungskonzentrationen in polymeren Rheniumoxiden

Bisher wurden die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Konzepte ausschließlich auf molekulare Systeme angewandt. Die Auswirkungen verschiedener Liganden auf die Molekülstruktur und die Topologie der totalen Elektronendichte lassen sich hier gezielt untersuchen und ermöglichen so ein allgemeines Verständnis der Natur der in der Valenzschale eines Übergangsmetallatoms auftretenden lokalen Ladungskonzentrationen. Die Ergebnisse der vorangegangenen Abschnitte zeigen, dass die nodale Struktur der bei einer kovalenten Bindung besetzten Orbitale die Ursache für die in der Valenzschale von Metallatomen auftretenden lokalen Ladungskonzentrationen ist. Diese sind stereochemisch aktiv und beeinflussen so die Molekülstruktur.

Kovalente Bindungen finden sich aber auch in Festkörperverbindungen wie z.B. Übergangsmetalloxiden. Demzufolge sollten auch in solchen Festkörpern entsprechende Verzerrungen z.B. oktaedrischer Koordinationsgeometrien durch den Einfluss der lokalen Ladungskonzentrationen zu beobachten sein. Allerdings spielen hier zusätzliche Einflüsse eine Rolle, die bei Molekülen nicht auftreten; so können z.B. elektrische Leitung oder magnetische Kopplungen die Struktur zusätzlich beeinflussen.

Erste Studien an Festkörperverbindungen zeigen jedoch, dass auch bei der Untersuchung solcher Phänomene die topologische Analyse der Ladungsdichte neue Einblicke auf die zugrunde liegenden Veränderungen der elektronischen Struktur liefern kann. Tsirelson *et al.* haben vor kurzem z.B. die Bindungsverhältnisse und anharmonischen Schwingungen in ferroelektrischem KTaO_3 mittels einer experimentellen Ladungsdichtestudie untersucht [102]. Lippmann *et al.* haben in einer Studie an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.98}$ die Topologie theoretisch und experimentell erhaltener totaler Elektronendichten verglichen. Die Autoren konnten zeigen, dass mit den heutigen experimentellen Techniken die Untersuchung von Verbindungen mit Elementen der 5. und 6. Periode möglich ist und so z.B. Einblicke in die elektronische Struktur der hoch- T_c Supraleiter liefern können [103]. Im Rahmen

dieser Studien wurden lokale Ladungskonzentrationen in der Valenzschale der Übergangsmetalle gefunden, die Analyse der Elektronendichte beschränkte sich aber auf die Diskussion der topologischen Parameter an den kritischen Punkten in $\rho(\mathbf{r})$. Die genauere Analyse der in solchen Festkörperverbindungen auftretenden lokalen Ladungskonzentrationen könnte aber, wie am Beispiel der molekularen Verbindungen in Kap. 5 diskutiert wurde, weitere Einblicke in Bindungsverhältnisse und die elektronische Struktur ermöglichen. So konnte anhand einer kombinierten theoretischen und experimentellen Ladungsdichtestudie des Ti_2O_3 kürzlich gezeigt werden, dass der hier stattfindende Metall-Isolator-Übergang anhand der in der Valenzschale des Titans auftretenden Ladungskonzentrationen verfolgt werden kann [104]. Dies bietet die Möglichkeit, durch temperaturabhängige Diffraktionsexperimente die Veränderungen der elektronischen Struktur während eines Metall-Isolator-Übergangs zu verfolgen und über die topologische Analyse der Elektronendichte und von $L(\mathbf{r})$ Einblicke in die Triebkraft solcher Übergänge zu erhalten.

Für eine detaillierte Auswertung der in solchen Experimenten erhaltenen Ergebnisse ist aber, wie schon im Falle der molekularen Verbindungen, ein genaues Verständnis der Ursachen und der Natur der beobachteten Ladungskonzentrationen erforderlich. Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde daher eine systematische Studie an einem zweidimensionalen Schichtpolymer durchgeführt. Die Vorteile des hier untersuchten „*poly*-MTO“ (s.u.) liegen darin, dass es ausgehend von seiner molekularen Monomereinheit, dem Methyltrioxorhenium (MTO), systematisch über Di- und Oligomere zu einem zweidimensionalen Schichtsystem aufgebaut werden kann.

Dadurch lassen sich z.B. die im molekularen System gefundenen topologischen Parameter bei zunehmender Komplexität des Systems verfolgen und vergleichen. Aufgrund der graphitartigen mechanischen Eigenschaften und schichtartigen Morphologie von *poly*-MTO (s.u.) kann auf eine geringe bindende Wechselwirkung zwischen den einzelnen Schichten des Polymers geschlossen werden. Dies erleichtert

eine theoretische Beschreibung des Systems, da so zweidimensionale Modellsysteme eine ausreichend genaue Näherung darstellen, was den Rechenaufwand, gerade für aufwändige Geometrieoptimierungen, erheblich verringert.

6.1 Methyltrioxorhenium

Methyltrioxorhenium, MeReO_3 (MTO, **9**), wurde erstmals von Beattie und Jones 1979 synthetisiert [105]. Neben der Ausarbeitung neuer Syntheserouten, die **9** in hoher Ausbeute und Reinheit lieferten, wurden von Herrmann *et al.* die hervorragenden katalytischen Eigenschaften von MTO beschrieben [106]. Es stellt einen der aktivsten Katalysatoren in der Olefinepoxidierung und der Baeyer Villiger Oxidation dar und besitzt darüber hinaus in Gegenwart von Cokatalysatoren wie Methylaluminiumoxid (MAO) eine hohe Aktivität bei der Katalyse von Olefin-Methatesereaktionen. Chemisch zeichnet es sich zudem durch seine außergewöhnlich hohe Stabilität aus, es ist an Luft stabil und kann z.B. unzersetzt in Wasser gelöst werden.

MTO stellt die molekulare Vorstufe zu den später diskutierten Oligomeren und Polymeren dar, so dass die grundlegenden topologischen Eigenschaften der Elektronendichte an diesem einfachsten molekularen System als erstes diskutiert werden sollen. Zu diesem Zweck wird die theoretisch bestimmte totale Elektronendichte aus einer mit PBEPBE/CRENBL-Näherung durchgeführten Geometrieoptimierung analysiert.

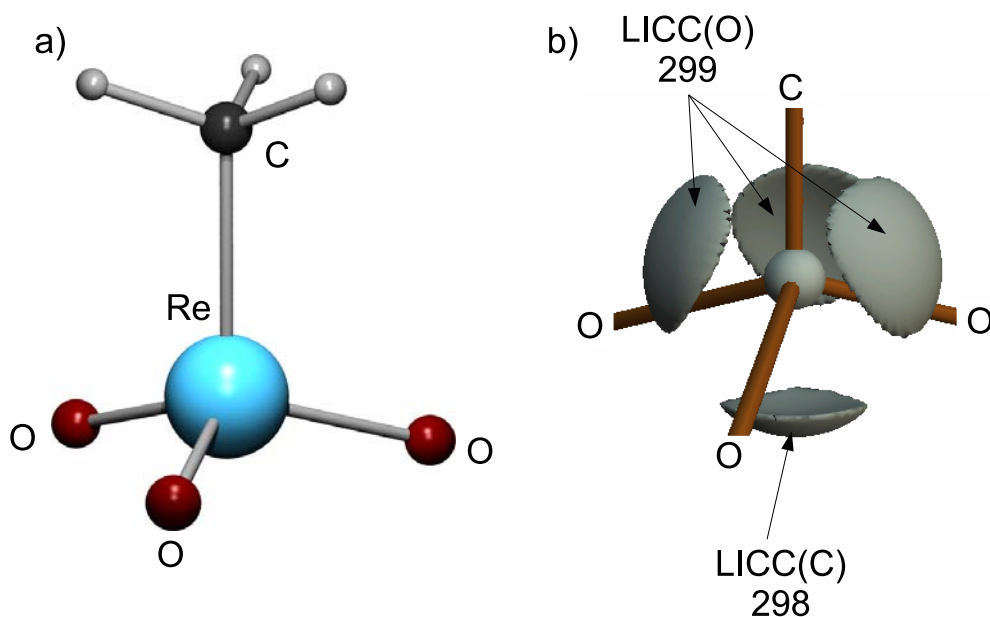


Abbildung 29: a) Kugel-Stab-Modell; b) Dreidimensionale Isokonturoberfläche von $L(\mathbf{r})$ bei $270 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ von **9**.

Methode	$r(\text{Re-C})$	$r(\text{Re-O})$	$\angle \text{C-Re-O}$	$\angle \text{O-Re-O}$
PBEPBE/CRENBL	2.079	1.738	105.1	113.5
B3LYP/LANL2DZ	2.075	1.728	104.9	113.6
Experiment ¹⁰⁷	2.063(2)	1.702(1)	105.8(1)	113.0(1)

Tabelle 9: Vergleich der experimentellen und theoretischen Strukturparameter von **9**. Bindungslängen in Å, Winkel in °.

Die Geometrie des CReO_3 -Grundgerüsts in **9** entspricht einem verzerrten Tetraeder mit einem mittleren O-Re-O-Winkel von 113.5° und einem mittleren C-Re-O-Winkel von 105.1° . In dieser Anordnung können die vier stark ausgeprägten LICC der Re-C- und der Re-O-Bindungen eine günstige Anordnung „auf Lücke“ zu den bindenden Elektronenpaaren ausbilden, so dass sie untereinander ebenfalls eine verzerrt-tetraedrische räumliche Anordnung zeigen (siehe Abb. 29b). Der Wert von $L(\mathbf{r})$ für die LICC ist für die Re-C- und die Re-O-Bindungen ähnlich (298.3 bzw. $298.6 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$), gleiches gilt für den Wert von $\rho(\mathbf{r})$ an diesen Maxima (7.00 bzw. $6.98 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$). Die Verzerrung des Koordinationstetraeders erfolgt gemäß dem VSEPR-Konzept: Die Doppelbindungsdomänen beanspruchen mehr Platz in der Valenzregion des

Zentralatoms, was zu einer Aufweitung des O-Re-O-Winkels um ca. 4° gegenüber dem idealen Tetraederwinkel von 109° führt. Analog lässt sich die Verzerrung auch über die Ladungskonzentrationen erklären: Die LICC(O) zeigen durch den Doppelbindungsanteil eine größere räumliche Ausdehnung als die CC der C-Re-Einfachbindung (siehe Abb. 29b). Daraus resultiert eine stärkere Abstoßung der LICC(O) sowohl untereinander als auch mit den bindenden Elektronen der C-Re-Bindung, was eine Aufweitung des Winkels zwischen den CC und somit auch des Winkels zwischen den Oxo-Liganden zur Folge hat. Insgesamt wird die abstoßende Wechselwirkung zwischen Liganden, bindenden Elektronenpaaren und LICC in der verzerrt tetraedrischen Koordinationsgeometrie minimiert.

Die Analyse der Bindungselliptizitäten ergibt einen weiteren Beleg für die hohe Lewis-Acidität der Organyl-rheniumtrioxide (MTO löst sich in Wasser mit saurerer Reaktion). Für die formal doppelt gebundenen Oxo-Funktionen findet man eine Bindungselliptizität von 0.02 und einen Wert von $\rho(\mathbf{r})$ von $1.54 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, was auf eine nahezu rotationssymmetrische Bindung und damit einen zusätzlichen Dreifachbindungsanteil aufgrund einer π -Rückdonation der Oxo-Liganden zum Metallatom hindeutet. In der Tat findet man in einer NBO-Analyse des MTO **9** einen hohen *non*-Lewis Anteil (1.86 Elektronen) und für zwei der drei Oxo-Bindungen drei Re-O bindende NBOs. Die Elliptizität der Re-C-Bindung liegt dagegen erwartungsgemäß bei 0.0, der Wert der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ entspricht $0.91 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, d.h. den zu erwartenden Werten einer typischen kovalenten Re-C-Einfachbindung.

6.2 Methyltrioxotechnetium

Für die Elemente der 6. Übergangsmetallreihe sind ab-initio Rechnungen mit den standard-Programmpaketen meist nur unter Verwendung von *effective core potential* (ECP) Basisätzen möglich. Diese bieten zwar den Vorteil, dass die effektiven Kernpotentiale relativistisch optimiert wurden, sie verfälschen aber die Ergebnisse

der topologischen Analyse, der Beitrag der kernnahen Elektronen zur totalen Elektronendichte fehlt.

Aus diesem Grund wurde neben **9** auch das entsprechende Methyltrioxotechnetium (TTO) **10** untersucht. Als Übergangsmetall der 5. Periode existieren für das Technetium z.B. mit dem DZVP-Basissatz flexible *all-electron* (AE) Basisfunktionen. Relativistische Effekte sind hier in erster Näherung vernachlässigbar.[†] Zunächst soll dabei der Einfluss des Basissatzes (AE verglichen mit ECP) auf die im Zuge der Geometrieoptimierungen gefundene Grundzustands-Molekülgeometrie untersucht werden.

Methode	M	$r(\text{M-C})$	$r(\text{M-O})$	$\angle\text{C-M-O}$	$\angle\text{O-M-O}$
PBEPBE/CRENBL	Tc	2.092	1.735	105.1	113.5
	Re	2.079	1.738	105.1	113.5
PBEPBE/DZVP	Tc	2.111	1.726	107.0	111.9
HF/CRENBL	Tc	2.109	1.681	100.5	116.8
	Re	2.097	1.692	103.0	115.1
HF/DZVP	Tc	2.141	1.668	102.0	115.8
MP2/CRENBL	Tc	2.124	1.792	110.7	108.2
	Re	2.076	1.728	104.9	113.6
MP2/DZVP	Tc	2.121	1.787	111.5	107.4
Experiment	Re	2.063(2)	1.702(1)	105.8(1)	113.0(1)

Tabelle 10: Vergleich der theoretischen Strukturparameter von **9** und **10** mit PBEPBE/CRENBL bzw. PBEPBE/DZVP-Näherung, sowie experimentelle Ergebnisse für **9**. Bindungslängen in Å, Bindungswinkel in °.

Tabelle 10 zeigt dazu einen Vergleich der wichtigsten geometrischen Parameter, erhalten aus ECP-basierten bzw. AE-Rechnungen für **10**, zusammen mit experimentellen Vergleichswerten für **9** aus Tabelle 9. Bezogen auf die Ergebnisse

[†] Die relativistische Kontraktion der s-Schalen in Tc liegt unter 4%.¹⁰⁸

der *all-electron* Rechnungen liegen die Abweichungen der mit ECP-Basissatz durchgeführten Rechnungen für **10** zwischen minimal 0.1% und maximal 1.8%. Den geringsten Einfluss des Basissatzes zeigt dabei die MP2 Rechnung, hier beträgt die maximale Abweichung 0.8%. Insgesamt bestätigt sich, dass die Verwendung eines ECP-Basissatzes im Vergleich zu einem AE-Basissatz ähnlicher Flexibilität keinen nennenswerten Einfluss auf die Molekülgeometrien hat, falls relativistische Effekte vernachlässigt werden können. Der Vergleich der theoretischen Daten von **9** mit dem Experiment ergibt wie erwartet die größten Fehler für die Ergebnisse der HF-Rechnung. Hier liegt der mittlere Fehler bei 1.7%, wobei vor allem die Bindungswinkel von den experimentellen Ergebnissen abweichen. Die DFT und MP2 Rechnungen liefern mit 1% bzw. 0.9% mittlerer Abweichung ähnlich gute Ergebnisse. Die größten Fehler treten bei diesen beiden Methoden bei der Bindungslänge der Re=O-Bindung auf. Insgesamt zeigt dieser Vergleich, dass ECP-Basissätze für Rhenium unter Verwendung von DFT-Rechnungen die experimentellen Geometrien gut reproduzieren können.

Vergleicht man die für **10** erhaltenen Werte mit den entsprechenden Bindungslängen und -winkeln des MTO, so findet man eine weitere Bestätigung für das Konzept der Lanthanoid-Kontraktion. Aufgrund der ähnlichen Ionenradien von Tc und Re ($\text{Tc}^{7+}_{\text{KZ}=4}$: 0.51 Å, $\text{Re}^{7+}_{\text{KZ}=4}$: 0.52 Å) ergeben sich nahezu identische Bindungslängen und -winkel.

Durch diese Ähnlichkeit bietet sich **10** als Referenzsystem an, um im zweiten Schritt die Einflüsse der Methoden und der Basissätze auf die Größe von ligandeninduzierten Ladungskonzentrationen zu untersuchen. Tabelle 11 zeigt die Ergebnisse der zu diesem Zweck durchgeführten Rechnungen.

	LICC(O) ^a		LICC(C)		BCP(Tc-C)		BCP(Tc-O) ^a	
Methode/Basissatz	$L(\mathbf{r})$	$\rho(\mathbf{r})$	$L(\mathbf{r})$	$\rho(\mathbf{r})$	$L(\mathbf{r})$	$\rho(\mathbf{r})$	$L(\mathbf{r})$	$\rho(\mathbf{r})$
HF/CRENBL	359.5	8.1	355.6	8.0	-1.16	0.81	-26.63	1.68
HF/DZVP	117.5	7.8	119.7	7.8	-1.79	0.76	-21.84	1.85
PBEPBE/CRENBL	351.8	8.0	358.5	8.0	-1.30	0.83	-22.46	1.48
PBEPBE/DZVP	110.9	7.7	120.7	7.8	-1.88	0.81	-18.25	1.61
MP2/CRENBL	317.4	7.7	345.9	7.9	-2.65	0.77	-20.89	1.25
MP2/DZVP	103.4	7.5	113.3	7.6	-3.15	0.78	-18.85	1.32

^a Gemittelte Werte

Tabelle 11: Vergleich der topologischen Parameter von **10**, berechnet mit unterschiedlichen Methoden bzw. Basissätzen. $\rho(\mathbf{r})$ in $\text{e}\text{\AA}^{-3}$, $L(\mathbf{r})$ in $\text{e}\text{\AA}^{-5}$.

Der Vergleich zeigt deutlich, dass der Einfluss des Basissatzes deutlich größer ist als der der verwendeten Methode. Qualitativ kommen mit Ausnahme der SCF-HF-Rechnung in Verbindung mit dem ECP-Basissatz alle verwendeten Methoden/Basissatzkombinationen zu dem Ergebnis, dass die LICC(C) größer ist als die LICC(O). Der ECP-Basissatz überschätzt dabei die Größe der CC im Vergleich zum *all-electron* Basissatz deutlich.[†] Gleiches gilt für $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ am BCP(Tc-O); am BCP(Tc-C) ergibt sich gerade der umgekehrte Trend, allerdings sind hier die Werte von $L(\mathbf{r})$ sehr gering. Zum gleichen Ergebnis (ein ECP-Basissatz überschätzt den Wert von $L(\mathbf{r})$) kamen Sierraalta *et al.* in einem Vergleich von ECP und *all-electron* Rechnungen an Molybdän Komplexen [109]. Bestätigt werden können auch die Ergebnisse von z.B. Vyboishchikov *et al.* die zeigten, dass *small-core* ECP-Basisfunktionen an Molybdän- und Titankomplexen qualitativ korrekte topologische Parameter an den bindungskritischen Punkten der Elektronendichte ergeben [110]. Im Rahmen dieser Studie wurde eine Korrektur durch die Addition der kernnahen Dichten zur Valenzdichte des ECP-Basissatzes untersucht. Die Autoren kamen zu dem Ergebnis, dass eine solche Korrektur für Übergangsmetalle nicht erforderlich

[†] Dies ist vermutlich auf die unzureichende Flexibilität des hier verwendeten *all-electron*-Basissatzes zurückzuführen. Dieser Einfluss wird im Rahmen zukünftiger Studien, z.B. durch Vergleich mit experimentellen Daten, weiter untersucht (s.u.).

ist, da hier der Einfluss der stark kontrahierten kernnahen Elektronen auf die Topologie der Elektronendichte in der Valenzregion sehr gering ist.

Die qualitativen topologischen Eigenschaften (höhere Dichte am BCP der doppelt gebundenen Sauerstoffatome mit gleichzeitig stärkerer Krümmung der Elektronendichte) werden für **10** durch beide Basissätze und unabhängig von der Methode reproduziert. Die Methodenabhängigkeit ist generell gering, der Vergleich von HF und MP2 zeigt, dass durch die vernachlässigte Korrelation im Falle von HF auch hier eher eine Überschätzung der Dichte- bzw. $L(\mathbf{r})$ -Werte erfolgt. Vergleicht man die topologischen Parameter von **9** und **10** (siehe Tab. 12) fällt zunächst auf, dass die LICC der Liganden in MTO deutlich kleiner sind als in TTO. Die Ursache hierfür ist vermutlich in relativistischen Effekten zu suchen. Durch die relativistische Destabilisierung der $5d$ -Orbitale im Re wird der Ladungstransfer erleichtert und somit steigt für Elemente der 7. Periode der ionische Charakter der Bindungen an [101,111]. Dies wird durch die natürlichen atomaren Ladungen Q von MTO bzw. TTO verdeutlicht. Das Tc in TTO trägt demnach eine Ladung von $Q = +1.284$ während man für das Re in MTO $Q = +1.556$ findet. Die Sauerstoffatome tragen Ladungen von -0.372 bzw. -0.451 in TTO bzw. MTO, die Kohlenstoffatome -0.965 bzw. -1.028. Nach den Ergebnissen aus Kap. 4 ist das Auftreten der Ladungskonzentrationen auf die Ausbildung kovalenter Bindungen zurückzuführen und die Größe der LICC direkt mit der Polarität einer Bindung verknüpft ($LICC(C) > LICC(Cl)$, siehe Kap. 5.2). Im TTO sind sowohl die Tc-O als auch die Tc-C-Bindungen deutlich weniger polar als im Falle des MTO. Dieser stärker kovalente Charakter der Bindungen im TTO führt somit zu deutlich ausgeprägteren LICC.

Methode	M	$L(\mathbf{r})$	$L(\mathbf{r})$	$L(\mathbf{r})$	$L(\mathbf{r})$
		LICC(O)	LICC(C)	BCP(O)	BCP(C)
PBEPBE/CRENBL	Tc	-351.8	-358.5	22.46	1.30
	Re	-298.6	-298.3	20.76	1.03

Tabelle 12: Vergleich der topologischen Parameter von **9** und **10** ($L(\mathbf{r})$ in $\text{e}\text{\AA}^{-5}$).

Zusammenfassend ergeben die ECP-basierten Rechnungen an den hier betrachteten Systemen verglichen mit *all-electron*-Rechnungen qualitativ richtige Ergebnisse. Dabei ist erwartungsgemäß der Einfluss des ECPs auf die topologischen Parameter an den BCPs geringer als auf die LICC in der Valenzschale der Atome, für die Größe und die Lage der lokalen Ladungskonzentrationen ergeben sich qualitativ richtige Ergebnisse. Daher wurde auf eine Korrektur durch Addition der kernnahen Elektronendichten im Rahmen dieser Arbeit verzichtet. Der Vergleich von MP2 und DFT-Rechnungen ergibt keine wesentlichen Unterschiede zwischen den beiden Methoden bezüglich der Genauigkeit der erhaltenen Geometrien oder topologischen Parameter. Daher werden für die weiteren Untersuchungen DFT-Rechnungen für die Geometrieoptimierungen und topologischen Studien verwendet. Detaillierte Untersuchungen bezüglich der Einflussfaktoren der verwendeten Methoden bzw. Basissätze auf die Größe der LICC konnten im Rahmen dieser Dissertation nicht durchgeführt werden, sind jedoch Bestandteil eines Teilprojekts des Schwerpunktprogramms *SPP1178* der DFG.

6.3 Mehrkernige $\text{Me}_x\text{Re}_y\text{O}_z$ – Komplexe mit Re – Re-Bindungen

Bei der Synthese von *poly*-MTO (siehe Kap. 6.4) nach [22] aus einer 0.2 molaren Lösung von MTO in Wasser in einem kleinen Rundkolben kristallisiert neben dem goldfarbenen Niederschlag am Kolbenhals ein weiteres Reaktionsprodukt in gelben, nadelförmigen Kristallen aus. Eine Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass es sich bei dieser Verbindung um den zweikernigen Rheniumkomplex $\text{Me}_4\text{Re}_2\text{O}_4$ **11a** handelt. Dieser Komplex wurde z.B. 1988 in einer Arbeit von W. A. Herrmann *et al.* untersucht [112].

Synthesewege ausgehend von Re_2O_7 oder **9** mit methylierenden Reagenzien wie ZnMe_2 oder $\text{CH}_3\text{Ti}(\text{OiPr})_3$ führen ebenfalls zu diesem Komplex [113]. Die Übertragung der Methylgruppe bei der wässrigen Synthese von *poly*-MTO *ohne*

Gegenwart eines weiteren Methylgruppenüberträgers stellt eine überraschende Beobachtung dar und ist möglicherweise entscheidend für den Mechanismus der Oligomer- bzw. Polymerbildung von **9**.

Neben dem zweikernigen Komplex **11a** sind auch mehrkernige Rheniumalkyl-Komplexe in der Literatur bekannt. Eine Untersuchung dieser Oligomere könnte somit Hinweise auf den Mechanismus der MTO-Polymerisation liefern. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit theoretische Studien an solchen mehrkernigen Komplexen durchgeführt.

6.3.1 Topologie der Elektronendichte von $\text{Me}_4\text{Re}_2\text{O}_4$

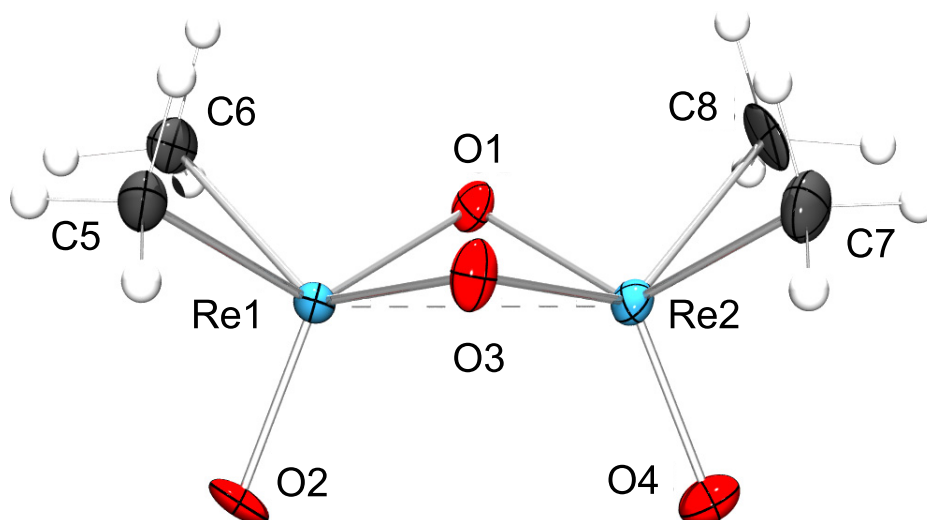


Abbildung 30: ORTEP-Darstellung des Röntgenstrukturmodells von **11a**.

Eine ORTEP-Darstellung der durch Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Struktur von **11a** ist in Abb. 30 gezeigt. Die Koordinationsgeometrie an den beiden Rheniumatomen lässt sich als verzerrte quadratische Pyramide beschreiben, wenn man die Re-Re-Bindung außer Acht lässt. Die Verzerrung ergibt sich, da die $\text{Re-O}_{\text{verbrückend}}$ -Bindungen um ca. 0.2 Å kürzer sind als die Re-C-Bindungen und zudem die Winkel C-Re=O mit $102.9(5)^\circ$ deutlich kleiner sind als die $\text{O}_{\text{verbrückend}}$ -Re=O-Winkel ($119.3(5)^\circ$).

	Experiment	¹ A	³ A
$r(\text{Re-O}_{\text{verbrückend}})$	1.937(9) ^a	1.97	1.97
$r(\text{Re=O})$	1.693(11)	1.71	1.72
$r(\text{Re-C})$	2.122(13)	2.12	2.11
$r(\text{Re-Re})$	2.591(2)	2.63	3.10
$\angle \text{Re-O}_{\text{verbrückend}}\text{-Re}$	84.0(3)	83.7	104.0
$\angle \text{C-Re=O}$	102.9(5)	103.0	105.2
$\angle \text{O}_{\text{verbrückend}}\text{-Re=O}$	119.3(5)	120.4	120.0
$\angle \text{C-Re-O}_{\text{verbrückend}}$	79.3(5)	78.2	83.7

^a Gemittelter Wert

Tabelle 13: Strukturparameter von $\text{Me}_4\text{Re}_2\text{O}_4$ aus dem Röntgenexperiment, sowie aus ab-initio-Rechnungen als Singulett-Zustand (**11a**) und als Triplett-Zustand (**11b**). Bindungslängen in Å, Bindungswinkel in °.

Der Re1-Re2 Abstand ist mit 2.6 Å sehr kurz, was auf eine Bindung zwischen den beiden Rheniumatomen hindeutet. Die verbrückenden Rhenium-Sauerstoffbindungen sind im Rahmen der experimentellen Standardabweichungen gleich lang.

Aufgrund der d^1 Elektronenkonfiguration der Rheniumatome in **11a** soll bei der Diskussion neben dem Singulett- auch ein möglicher Tripletzustand berücksichtigt werden, auch wenn NMR-Studien zeigen, dass **11a** diamagnetisch vorliegt. Ausgehend von der Röntgenstruktur wurden daher zwei Geometrieoptimierungen in der Punktgruppe C_1 durchgeführt. Die so erhaltenen Grundzustandsgeometrien sind in Abb. 31a und b gezeigt. Man sieht, dass im Falle des Triplett-Zustandes **11b** eine deutlich andere Geometrie resultiert als sie in der Röntgenstrukturanalyse gefunden wird. Statt der „bootförmigen“ Anordnung der Sauerstoffbrücken ergibt sich hier eine nahezu planare ReO_2Re -Einheit, mit einem Diederwinkel Re1-O3-Re2-O1 von 177.3° im Gegensatz zu 151.4° im Festkörper und 151.8° für **11a**.

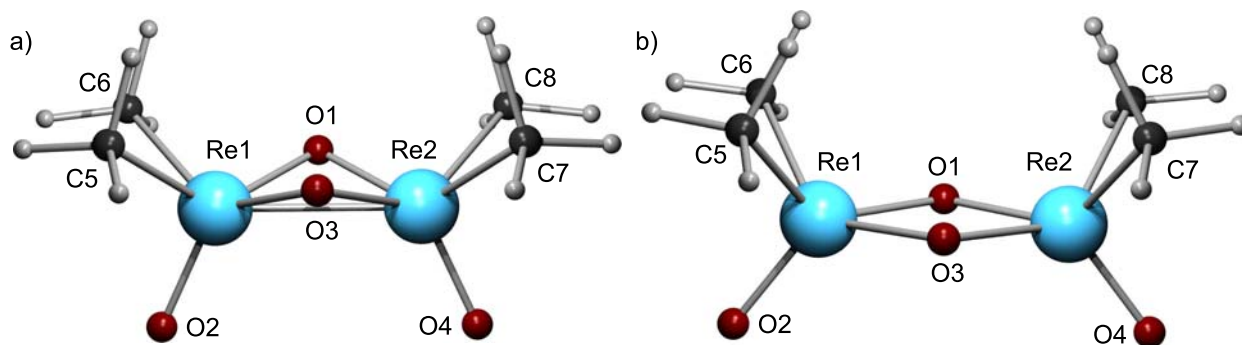


Abbildung 31: Vergleich der finalen Geometrien der Geometrieoptimierungen von **a) 11a** und **b) 11b**. Deutlich zu erkennen ist die unterschiedliche Geometrie der verbrückenden Sauerstoffatome.

Der Vergleich mit der Grundzustandsgeometrie des Singulett-Zustandes zeigt, dass diese Abweichung ein Resultat der elektronischen Konfiguration ist. Im Triplett-Zustand müssen die beiden *d*-Elektronen an den Rhenium Atomen ungepaart vorliegen, was eine signifikante Bindungsbildung zwischen den Rheniumatomen ausschließt. Eine direkte Folge davon ist der deutlich verlängerte Re-Re-Abstand von 3.10 Å im Vergleich zum experimentellen Abstand von 2.591(2) Å und dem berechneten Wert von 2.63 Å in **11a**. Der Endpunkt der Geometrieoptimierung als Singulett-Zustand weicht dagegen kaum von der Röntgengeometrie ab (siehe Tab 13). Dass es sich bei dieser elektronischen Konfiguration um den tatsächlichen elektronischen Grundzustand von **11a** handelt belegt zusätzlich die Energiedifferenz von 87.9 kJmol⁻¹ zugunsten der Singulettkonfiguration.

Im Folgenden wird zunächst eine topologische Analyse der aus den Rechnungen erhaltenen totalen Elektronendichte von **11a** durchgeführt. Im Anschluss daran werden die Unterschiede der topologischen Eigenschaften von **11a** und MTO **9** diskutiert, was Rückschlüsse auf die Auswirkungen von zusätzlichen *d*-Elektronen auf die Ladungskonzentrationen in der Valenzschale der Rheniumatome zulässt.

In **11a** findet man einen Re-Re-bindungskritischen Punkt, wie dies aus den Ergebnissen der Rechnungen vorherzusagen war. Der Wert der Elektronendichte beträgt hier 0.53 eÅ⁻⁵. Dadurch ergeben sich zusätzlich zwei (3,+1)-kritische Punkte innerhalb der durch diese Bindung entstehenden Re-O-Re-Dreiringe, wobei die

Differenz in $\rho(\mathbf{r})$ zwischen dem RCP ($0.51 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$) und dem BCP ($0.53 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$) nur sehr gering ist und die RCPs vom Re-Re-BCP nur 0.30 \AA entfernt sind. Erwartungsgemäß größer ist $\rho(\mathbf{r})$ dagegen am $\text{Re-O}_{\text{verbrückend}}\text{-BCP}$ mit $0.90 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$. Dies deutet auf einen sehr flachen Verlauf der Elektronendichte innerhalb des Re-O-Re-Fragments und eine Situation in der Nähe eines Bindungsbruches hin. Das Zusammenfallen der RCPs mit dem BCP würde eine zu **11b** analoge Situation ergeben, bei der man keinen Re-Re-BCP findet, sondern stattdessen einen einzelnen (3,+1)-kritischen Punkt innerhalb des Re_2O_2 -Ringes.

In der Valenzelektronendichte der Rheniumatome findet man fünf Ladungskonzentrationen, die nahezu in *trans*-Stellung zu den fünf Liganden an jedem Metallatom stehen. Betrachtet man aber die Lage dieser „LICC“ relativ zu den Liganden genauer, so ist zu erkennen, dass sie von den idealen *trans*-Positionen merklich abweichen (siehe Abb. 32). CC(5) ist die ligandeninduzierte Ladungskonzentration des Oxo-Liganden unterhalb der Darstellungsebene. Der Winkel CC(5)-Re-O beträgt dabei 178° , d.h. die Ladungskonzentration CC(5) befindet sich eindeutig auf der vom Oxo-Liganden abgewandten Seite des Metallatoms. Betrachtet man jedoch die übrigen CC 1 bis 4 in Abb. 32, so fällt auf, dass sie nicht in gleichem idealem Maße den jeweiligen Liganden gegenüberliegen, sondern vielmehr zwischen den Liganden angeordnet sind.

In einer Isokonturoberflächendarstellung von $L(\mathbf{r}) = 270 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ ist ein ausgedehnter Bereich konzentrierter Ladung zu erkennen, in dem drei Ladungskonzentrationen miteinander verschmelzen (Abb. 32b). Die Maxima in diesem Bereich (CC2 und CC3; siehe Abb. 32a) bilden mit dem zentralen Metallatom und der jeweils gegenüberliegenden, *trans*-ständigen Methylgruppe einen CC-Re-C-Winkel von 148° . Dies zeigt, dass es sich bei diesen CC nicht ausschließlich um die LICC der Methyl-Liganden handeln kann.

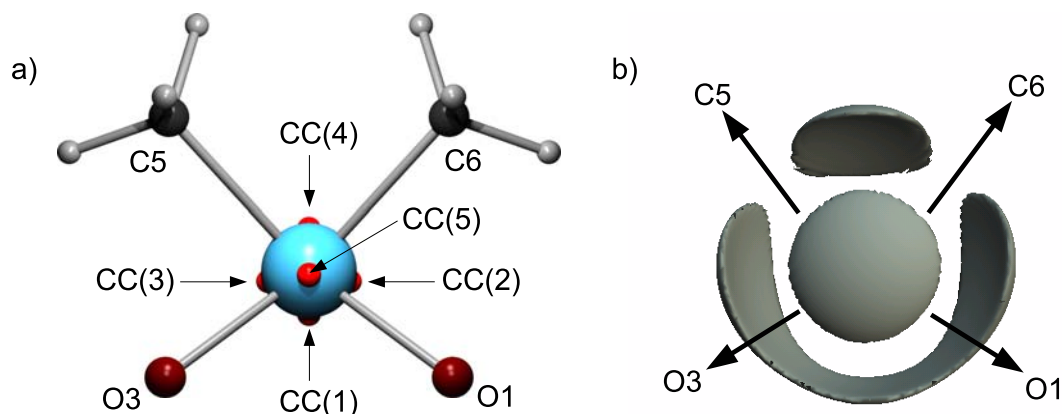


Abbildung 32: a) Ausschnitt aus der Struktur von **11a** als Kugel-Stab-Modell. Gezeigt ist die Koordination eines Rhenium-Atoms, die Blickrichtung liegt entlang der Re1-O2-Bindung. Die roten Kugeln markieren die Position der CC in der Valenzschale des Rheniumatoms; b) dreidimensionale Isokonturoberflächendarstellung von **11a** bei $L(r) = 270 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$.

Mit Hilfe des in Abschnitt 4 entwickelten Konzepts der Partitionierung der Elektronendichte ist es jedoch möglich, diese zunächst komplex erscheinende Situation zu erklären und trotzdem zu einer eindeutigen Zuordnung der CC 1 bis 4 zu gelangen. In einer NBO-Analyse lässt sich das Re-Re-bindende Orbital eindeutig identifizieren, es ergibt sich im Wesentlichen aus der symmetrischen Kombination zweier $d_{x^2-y^2}$ NAOs der beiden Rheniumatome (Orbitalbeiträge 8.55% s, 20.01% p, 71.44% d); (siehe Abb. 33).

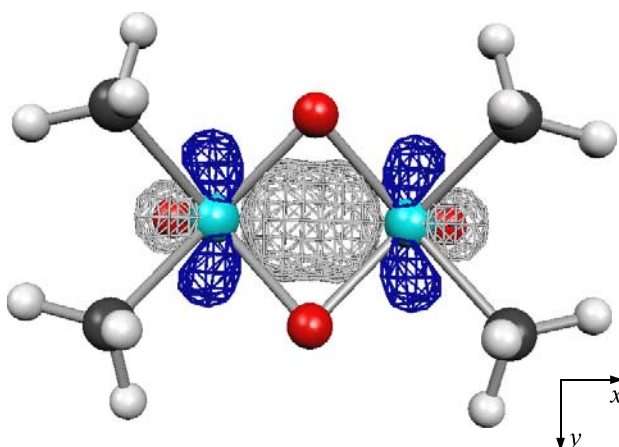


Abbildung 33: Kugel-Stab-Modell von **11a** zusammen mit einer Isodichtekonturoberfläche des Re-Re-bindenden NBOs ($\rho(r)=0.05 \text{ a.u.}$).

Zieht man nun den Beitrag dieses Orbitals von der Gesamtelektronendichte ab und wiederholt die Suche nach den Ladungskonzentrationen ergibt sich das in Abb. 34a dargestellte Ergebnis. Es ist deutlich zu sehen, dass nun tatsächlich zwei den Methylgruppen gegenüberliegende LICC(C5) und LICC(C6) gefunden werden, der Winkel LICC(C)-Re-C beträgt jetzt 177° . Gleichzeitig treten die zwischen den verbrückenden Sauerstoffatomen sowie die zwischen den Methylgruppen liegenden CC(1) und CC(4) nicht mehr auf. Diese beiden CC sind also auf den Beitrag der Re-Re-Bindung zurückzuführen, durch den auch die eigentlichen LICC(C) der Methyl-Liganden in der totalen Elektronendichte nicht mehr getrennt voneinander zu beobachten sind.

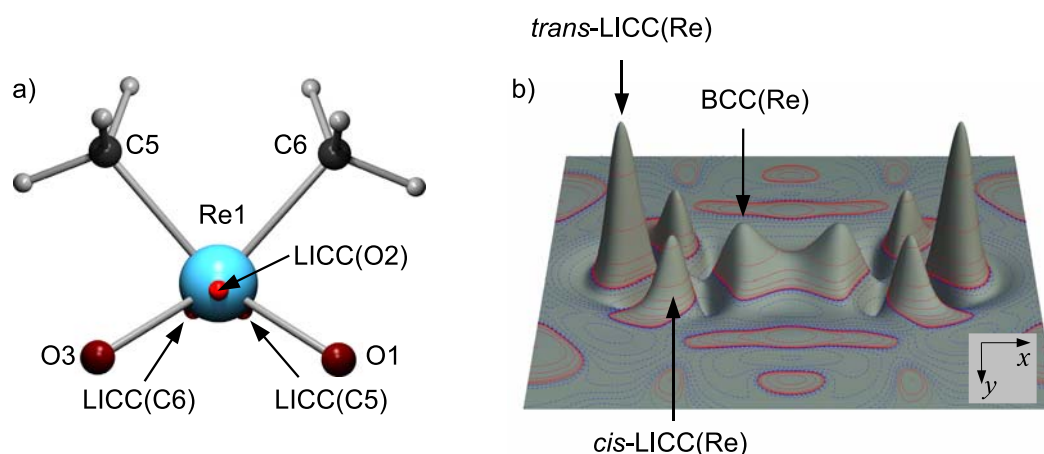


Abbildung 34: **a)** Ausschnitt der Struktur von **11a** als Kugel-Stab-Modell. Die roten Kugeln markieren die Position der CC in der Valenzschale des Rheniumatoms; **b)** Reliefdarstellung von $L(\mathbf{r})$ des Re-Re-bindenden NBOs in **11a**.

Eine getrennte Betrachtung der Topologie der Elektronendichte des Re-Re-bindenden Orbitals sollte also als Ergebnis den Ursprung der CC(1), CC(2), CC(3) und CC(4) aufzeigen. In Abb. 34b ist dazu eine Reliefdarstellung von $L(\mathbf{r})$ des Re-Re-bindenden NBO Nr. 6 dargestellt. Man erkennt deutlich die vier durch die Form der zugrunde liegenden $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale hervorgerufenen Maxima in den Valenzschalen der beiden Rheniumatome.

Die in Abb. 34b am deutlichsten ausgeprägte CC ist die *trans*-LICC(Re). Die beiden, durch die zur Bindungsachse senkrecht stehenden Orbitallappen der $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale

hervorgerufenen CC lassen sich als *cis*-LICC identifizieren. Die am schwächsten ausgeprägte CC schließlich ist die bindende Ladungskonzentration BCC(Re), die auf der Re-Re-Bindungsachse liegt. Die Schwächung der BCC(Re) ist auf die Delokalisierung der Elektronendichte entlang der Re-Re-Bindung zurückzuführen. Durch die Überlagerung der durch die Methyl-Liganden hervorgerufenen *trans*-LICC(C) und den *cis*-LICC der Re-Re-Bindung entsteht zusammen mit der BCC der Re-Re-Bindung der ausgedehnte Bereich lokal konzentrierter Ladung aus Abb. 32b. Dass die Lage der CC tatsächlich von der Ladungsverteilung des Re-Re-bindenden Orbitals abhängt, zeigt Abb. 35, in der die Positionen der CC in der totalen Elektronendichte durch grüne Kugeln markiert und zusammen mit einer Isodichtekonturoberfläche des Re-Re-NBO dargestellt sind.

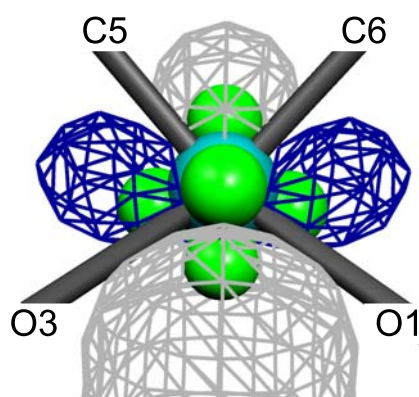


Abbildung 35: Ausschnitt der Struktur von **11a** als Kugel-Stab-Modell, mit Blickrichtung entlang der Re-Oxo-Bindung. Zusätzlich sind die CC in der Valenzschale des Rheniumatoms als grüne Kugeln eingezeichnet sowie eine Isodichtekonturoberfläche des Re-Re-bindenden NBOs bei $\rho(\mathbf{r}) = 0.05$ a.u.

Quantitativ lassen sich nun Vergleiche mit der Ladungsdichtestudie von **9** anstellen. Die *cis*-LICC(Re) sind in der totalen Elektronendichte durch Werte von $\rho(\mathbf{r})=6.97 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ und $L(\mathbf{r})=293 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ charakterisiert. Die nach der Subtraktion des Re-Re-bindenden NBOs auftretenden LICC(C) der Methyl-Liganden in **11a** weisen Werte von $\rho(\mathbf{r})=6.65 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ und $L(\mathbf{r})=298 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ auf. In MTO selbst findet man für die entsprechenden CC $\rho(\mathbf{r})=7.00 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ und $L(\mathbf{r})=298 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$. Durch die Subtraktion des Elektronendichtebeitrags des Re-Re-bindenden NBOs in **11a** sinkt die

Elektronendichte der CC um etwa $0.3 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ und gleichzeitig steigt der negative Wert von $L(\mathbf{r})$ an, was für eine stärkere Ausprägung der CC spricht, wie sie im Falle von d^0 -Systemen gefunden wird. Dort dominieren die LICC stark kovalenter Bindungen das Polarisationsmuster des Zentralatoms.

In gleicher Weise lässt sich das Polarisationsmuster von **11b** analysieren. Einziger Unterschied hier ist, dass das im Falle von **11a** Re-Re-bindende Orbital nun nicht mehr bindend ist, sondern die ungepaarten Elektronen vielmehr in einem $d_{x^2-y^2}$ -artigen Orbital am Rhenium lokalisiert sind, wie es die in Abb. 36 dargestellte Isokonturdichteoberfläche der Spindichte zeigt. Der Einfluss dieses Orbitals führt ebenfalls zu einer Überlagerung der Ladungskonzentrationen mit den eigentlichen LICC der Liganden, so dass auch hier in $L(\mathbf{r})$, abgesehen von der Re-Oxo-LICC, zunächst keine reinen LICC auftreten.

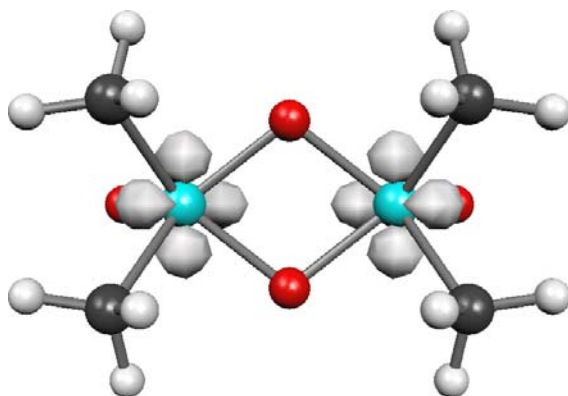


Abbildung 36: Isodichtekonturoberfläche der Spindichte von **11b** bei $\rho(\mathbf{r}) = 0.03 \text{ a.u.}$

Wie die Überlagerung der Position der CC in der totalen Elektronendichte und des HOMOs in dem das ungepaarte Elektron lokalisiert ist in Abb. 37 zeigt, überdeckt auch hier der Beitrag des ungepaarten Elektrons zur Elektronendichteverteilung in der Valenzschale des Metallatoms die LICC. Dies führt zu den oben diskutierten Abweichungen der CC-Positionen von denen der LICC.

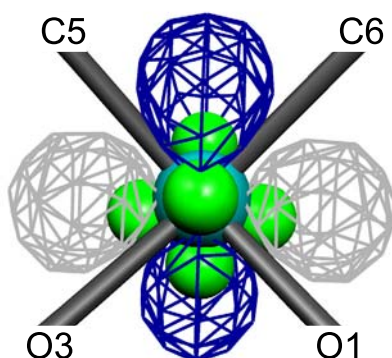


Abbildung 37: Ausschnitt der Struktur von **11b** als Kugel-Stab-Modell, Blickrichtung entlang der Re-Oxo-Bindung. Zusätzlich sind die CC in der Valenzschale des Rheniumatoms als grüne Kugeln eingezeichnet sowie eine Isodichtekonturoberfläche des Re-Re-bindenden NBOs bei $\rho(\mathbf{r})=0.05$ a.u.

Dieses Beispiel zeigt, wie mit dem hier vorgestellten Konzept der „partiellen topologischen Analyse“ einzelner Orbitale auch komplexe Polarisierungsmuster in der Valenzschale eines Übergangsmetallatoms analysiert werden können und eine Interpretation von individuellen Ladungskonzentrationen ermöglicht. Dieses Konzept wird in Kap. 6.5 auf die komplexe Topologie der Elektronendichte von *poly*-MTO angewandt.

Neben diesem zweikernigen Komplex ist auch ein analog aufgebauter dreikerniger Komplex $[(\text{Me})_6\text{Re}_3\text{O}_6]$ **12** bekannt, die Röntgenstruktur des Cobaltocen-Salzes (Darstellung ohne das Gegenion) ist in Abb. 38 gezeigt [114]. Es zeigt sich eine nahezu lineare Anordnung der drei Rheniumatome ($\angle(\text{Re1-Re2-Re3})=177.79^\circ$), zwischen denen jeweils ein BCP gefunden werden kann. Die Koordination der beiden endständigen Rheniumatome Re1 und 3 ist wie im Falle des zweikernigen Komplexes nahezu quadratisch pyramidal.

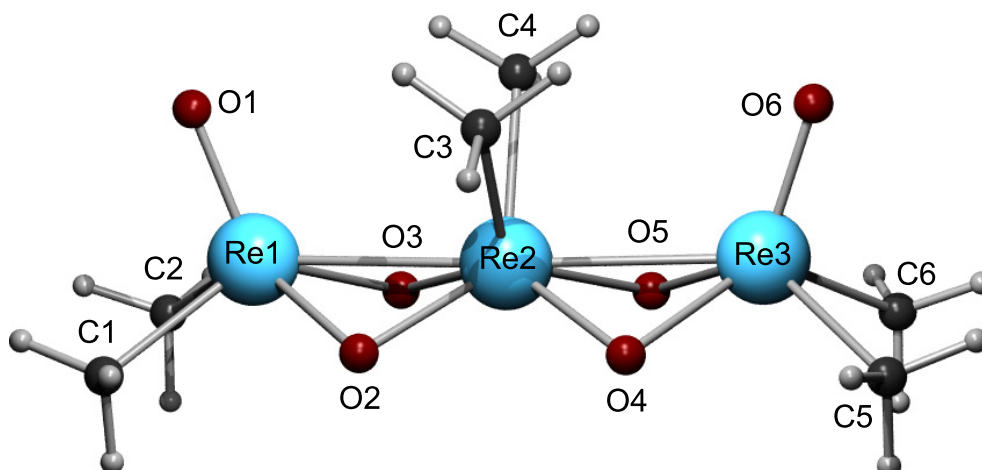


Abbildung 38: Kugel-Stab-Modell der Röntgenstruktur von **12**. Das Cobaltocen-Gegenion ist nicht dargestellt.

Das zentrale Rheniumatom Re2 ist von sechs Liganden trigonal prismatisch koordiniert, die trigonalen Grundflächen werden dabei jeweils von einem Methyl-Liganden und zwei der verbrückenden Sauerstoffatomen (O2, C3, O4 bzw. O3, C4, O5) gebildet. Bezogen auf die Methylgruppen erfolgt bei **12** ein Übergang von der bei **11a** auftretenden *cis*- zu einer *trans*-Anordnung.

Die Synthese von **12** erfolgt entweder durch elektrochemische Reduktion des zweikernigen Komplexes **11a** ($E_{1/2} = -0.64$ V; gegen Ag/AgCl; MeCN bei 28°C) oder durch chemische Reduktion durch Cobaltocen [114]. **11a** wird dabei reversibel zu einem Monoanion **11⁻** reduziert. Das extrem luftempfindliche Radikalanion **11⁻** der formalen Rheniumoxidationsstufe $+5\frac{1}{2}$ kann dann durch die Zugabe einer stöchiometrischen Menge Sauerstoff unter Methanabspaltung zu **12** und dem Perrhenatanion $[\text{ReO}_4]^-$ **13** disproportioniert werden. Durch diese Disproportionierung geht das Re(+6) in **11a** in ein Re(+7) in **13** und in Re($+5\frac{2}{3}$) in **12** über. Komplex **12** ist dabei das bisher einzige Beispiel eines oligomeren kettenförmigen metallorganischen Oxids. Der zu **12** isoelektronische Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Re}_3\text{O}_6]^{2+}$ **14** bildet keine Re-Re-Ketten sondern eine zyklische Struktur aus.

$^1\text{H}/^{13}\text{C}$ NMR-Untersuchungen in Lösung weisen **12** als diamagnetisches Molekül aus, was unter den experimentellen Bedingungen einen Singulett-Zustand als

Grundzustand nahe legt [114]. Diese experimentellen Ergebnisse werden von *ab-initio*-Rechnungen unterstützt, eine Geometrieoptimierung unter der Annahme einer Singulett-Konfiguration führt zu einem Strukturmodell, das dem im Festkörper durch Röntgenstrukturanalyse bestimmten Modell sehr gut entspricht (siehe Tab. 14).

	$r(\text{Re-Re})$	$r(\text{Re=O})$	$r(\text{Re1/3-C})$ (terminal)	$r(\text{Re1/3-O})$ (terminal)	$r(\text{Re2-C})$ (mitte)	$r(\text{Re2-O})$ (mitte)
Exp.	2.6474(13)	1.678(8)	2.108(2)	1.929(9)	2.170(15)	1.934(9)
Theorie	2.696	1.729	2.127	1.963	2.172	1.985

Tabelle 14: Berechnete und aus Röntgenbeugungsexperimenten bestimmte Bindungslängen von **12** (in Å).

Optimierungen von **12** unter Annahme eines Triplett-Zustandes, der energetisch etwa 16 kJ/mol über dem Singulett-Zustand liegt, zeigen, dass hier eine der Re-Re-Bindungen aufgebrochen wird und sich die schon in **11b** beobachtete planare Re-O₂-Re-Brücke zwischen jeweils zwei der drei Metallatome ausbildet. In einem hypothetischen Quintettzustand mit vier ungepaarten Elektronen, der noch einmal etwa 17 kJ/mol über dem Triplett-Zustand liegt, werden schließlich beide Bindungen aufgebrochen und zwei planare [Re₂O₂] Einheiten gebildet, wobei das Molekül stark abwinkelt ($\angle(\text{Re1-Re2-Re3}) = 139.5^\circ$). Im Folgenden wird eine zu **11a** analoge Analyse der Topologie der Elektronendichte von **12** durchgeführt.

Betrachtet man dazu zunächst das HOMO von **12** (siehe Abb. 39) so erkennt man, dass die Re-Re-Re-Bindung durch die bindende Kombination dreier $d_{x^2-y^2}$ -artiger Atomorbitale der drei Re-Atome gebildet wird.

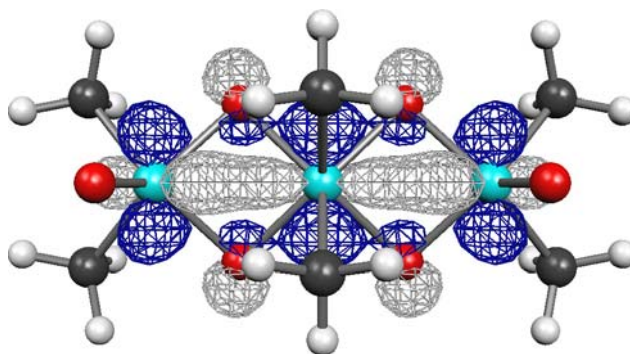


Abbildung 39: Isodichtekonturoberfläche des Re-Re-Re-bindenden MOs in **12** bei $\rho(\mathbf{r}) = 0.02$ a.u. Aufgrund der engen Verwandtschaft der elektronischen Struktur von **11a** und **12** sollte sich an den endständigen Rheniumatomen ein ähnliches Polarisierungsmuster ausbilden, wie es bei der zweikernigen Spezies **11a** vorliegt. In der Tat zeigt Abb. 40a, in der die Koordination des endständigen Re1 entlang der Re1-O1-Bindung zusammen mit den CC dargestellt ist, die topologische Verwandtschaft der Polarisationsmuster in der Valenzdichte von **11a** und **12** (vgl. Abb. 32a). Man findet die gleichen CC 1 bis 4 und die LICC(O1), die sich analog zu **11a** erklären lassen.

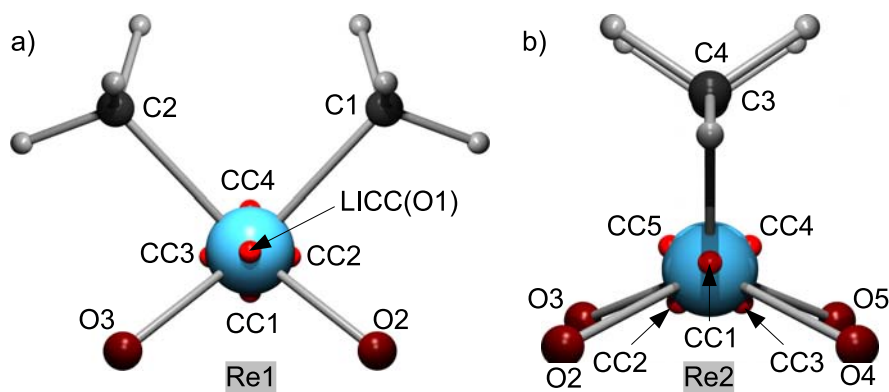


Abbildung 40: Position der CC in der Valenzschale von Re1 **(a)** (Blickrichtung entlang der Re1-O1-Bindung) und Re2 **(b)** (Blickrichtung senkrecht zur Re1-Re2-Re3-Bindung) in **12**.

Eine völlig andere Anordnung der CC ist für das verbrückende Atom Re2 zu erwarten, das schließlich eine von den endständigen Re-Komplexeinheiten abweichende Koordinationsgeometrie aufweist. Die Koordinationsumgebung des zentralen Rheniumatoms wird durch vier verbrückende Sauerstoffatome und zwei endständige Methyl-Liganden aufgespannt. Damit entfällt zunächst einmal die ausgeprägte LICC der an den endständigen Rheniumatomen vorhandenen Oxo-

Funktion. Abb. 40b zeigt die Positionen der CC an Re2, die Darstellung erfolgt hier mit Blickrichtung senkrecht zur Re-Re-Re-Achse. Entsprechend der Lage des an der Re-Re-Bindung beteiligten $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals kann die vordere CC1 wieder als Signatur dieses bindenden Orbitals identifiziert werden. Die übrigen vier CC 2-5 können damit aber nicht erklärt werden. Sie liegen außerhalb der x - y -Ebene und sind auch keine LICC der verbrückenden Oxo-Liganden oder der Methylgruppen. Um hier Klarheit zu schaffen, kann in einem ersten Schritt zunächst wieder der Beitrag des Re-Re-Re-bindenden MOs von der totalen Elektronendichte abgezogen werden. Dies führt zu den in Abb. 41 gezeigten CC in der Valenzschale von Re2. Nun sind, wie im Falle von **11a**, die LICC der Methyl-Liganden zu erkennen, die LICC(C3) und LICC(C4) schließen mit den Kohlenstoffatomen jeweils Winkel von 171° ein. Zusätzlich findet man jetzt auch die LICC der verbrückenden Sauerstoffatome O2 bis 5 (siehe Abb. 41). D.h. auch in diesem Fall kann ein komplexes Polarisationsmuster in einzelne Teile zerlegt und somit interpretiert werden.

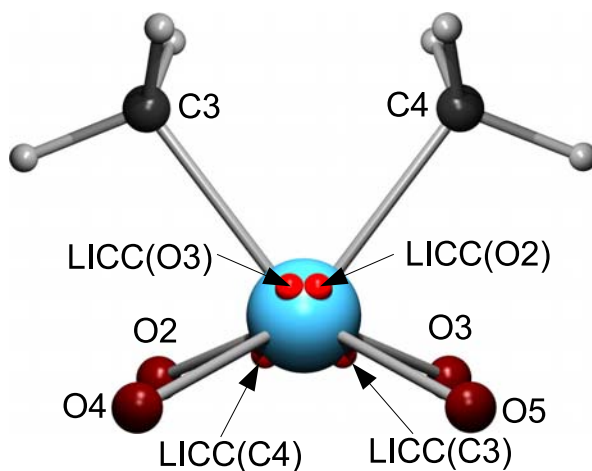


Abbildung 41: Position der LICC in der Valenzschale von Re2 in **12** nach dem Abzug des Beitrages des Re-Re-Re bindenden MOs. Gezeigt ist ein Ausschnitt aus der Struktur mit Blick entlang der Re1-Re2-Re3-Bindung.

Die beiden hier untersuchten Beispiele zeigen, dass die Polarisationsmuster in der Valenzschale von Übergangsmetallatomen durch zusätzliche d -Elektronen erheblich gegenüber dem Falle einer d^0 -Konfiguration verkompliziert werden. Die zusätzliche Elektronendichte eines d -Valenzelektrons kann z.B. die in MTO klar hervortretenden CC überdecken. Durch die hier angewendete Methode der Partitionierung der

Elektronendichte können die verschiedenen Einflüsse jedoch voneinander getrennt werden. Die CC erlauben zusammen mit der Information über die an den Bindungen beteiligten Orbitale eine Zuordnung der lokalen Konzentrationen. Nach dem Abzug einzelner Bindungsanteile treten dann wieder die schon im Falle von d^0 -Systemen beobachteten LICC deutlich zu Tage, deren Natur und Auftreten im vorangegangenen Kapitel analysiert wurde.

Längerkettige Analoge von **11a** und **12** konnten bisher experimentell nicht gefunden werden. Dies ist vermutlich auf die zunehmende Zahl von negativen Ladungen zurückzuführen, die nötig wären, um in längerkettigen Oligomeren dieser Art die Ausbildung einer Re-Re 2e2z-Bindung zu ermöglichen und damit zu stabilisieren. Für die dreikernige Kette ist nur ein zusätzliches Elektron nötig; bei einer vierkernigen Spezies wären bereits zwei Elektronen zusätzlich zu den formal bereits vorhandenen vier d -Elektronen erforderlich, um die drei 2e2z-Bindungen zwischen den Rheniumatomen aufbauen zu können. Es ergäbe sich somit die allgemeine Summenformel $[\text{Me}_{2x}\text{Re}_x\text{O}_{2x}]^{(x-2)-}$ ($x > 2$). Zusätzlich wären die Metallzentren sterisch stark überfrachtet, so dass sich zwischen den beiden Methyl-Liganden untereinander oder mit den gewinkelten Sauerstoffbrücken starke Ligand-Ligand-Abstoßungskräfte ergeben würden.

Für ein ausgedehntes Polymer wie das im nächsten Abschnitt diskutierte *poly*-MTO kommt also ein solches Strukturmotiv mit Re-Re-Bindungen nicht in Frage. Hier bilden sich vielmehr die hier im Falle von **11b** auftretenden planaren Re-O₂-Re-Brücken in einem zweidimensionalen Netzwerk aus.

6.4 Polymeres Methyltrioxorhenium

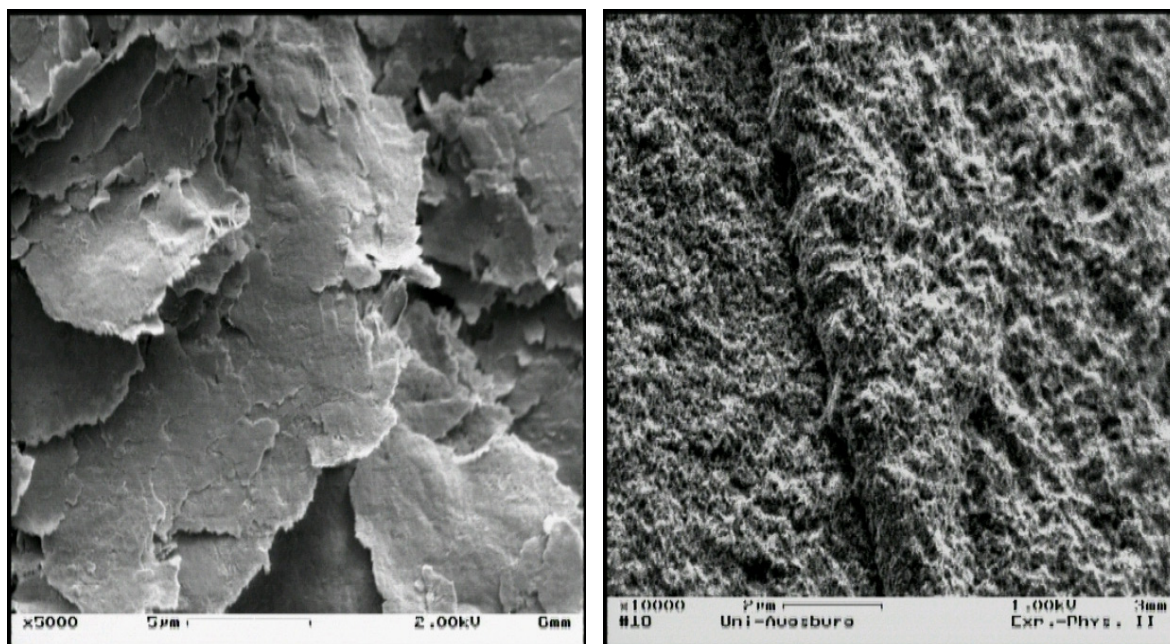


Abbildung 42: REM-Aufnahmen von *poly*-MTO. Links: in Wasser polymerisierte Probe bei 5000× Vergrößerung; Rechts: aus der Schmelze gewonnene Probe bei 10000× Vergrößerung.

Bei Untersuchungen der chemischen Eigenschaften von MTO wurde erstmals von Fischer *et al.* beobachtet, dass aus einer wässrigen Lösung von **9** bei Temperaturen von ca. 100°C ein goldfarbener Feststoff **15** ausfällt [22]. Die weitere Charakterisierung dieses Feststoffes ergab eine ungefähre Stöchiometrie von $\text{Me}_{0.92}\text{ReO}_3$, was einem polymeren Methyltrioxorhenium mit einer Unterstöchiometrie von Methylgruppen entspricht. Die Untersuchung der Struktur dieses Polymers mittels Röntgenbeugungs- und Elektronenbeugungsmethoden gestaltete sich durch die größtenteils amorphen Eigenschaften als schwierig (siehe Abb. 42). Schließlich gelangten Scherer *et al.* zu einem Strukturmodell, in dem das Polymer **15** („*poly*-MTO“) aus nur locker übereinander geschichteten $\{\text{MeReO}_2\}_\infty$ -Schichten besteht, die in jeder zweiten Schicht zusätzlich durch eine Schicht aus Wassermolekülen voneinander getrennt sind (siehe Abb. 43) [107]. Dieses Strukturmodell erklärt die graphitartige Morphologie des aus wässriger Lösung hergestellten *poly*-MTO (siehe Abb. 42). Kuchler *et al.* fanden einen zweiten

Syntheseweg, der ebenfalls zu „*poly-MTO*“ führte, bei welchem das Produkt aber in einer völlig anderen Form entsteht [115]. Schmilzt man MTO in einer Glasampulle bei ca. 120°C auf, entsteht ebenfalls ein goldfarbener Feststoff mit nahezu gleicher Stöchiometrie wie **15**. Das so erhaltene *poly-MTO* **16** fällt als harter, spröder Feststoff an und zeigt in elektronenmikroskopischen Aufnahmen keine Schichtstruktur (siehe Abb. 42).

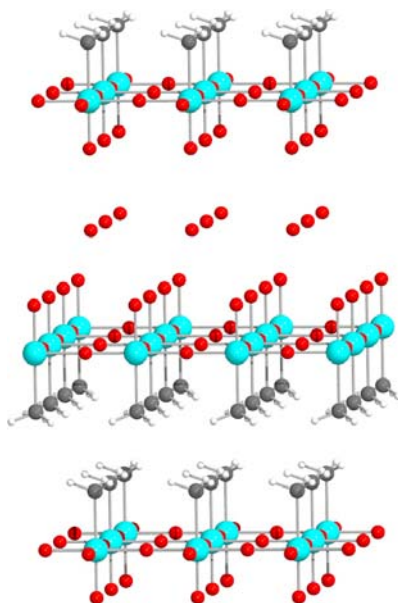


Abbildung 43: Kugel-Stab Modell der Schichtstruktur von *poly-MTO* **15** wie sie aus den Röntgenpulverspektren abgeleitet wurde. Die Lage der Wasserschicht ist durch die Sauerstoffmoleküle angedeutet.

Offensichtlich dient im Falle des wässrigen *poly-MTO* **15** die Schicht aus Wassermolekülen als ordnendes Element für die Stapelung der $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Schichten. Nimmt man an, dass zwei aufeinander folgende Schichten mit den Oxo-Liganden zueinander liegen, können sich stabilisierende Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den H_2O Molekülen und den Sauerstoffatomen der beiden $\{\text{MeReO}_2\}_\infty$ -Ebenen ausbilden. Fehlt diese Stabilisierung, wie bei der wasserfreien Synthese, bildet sich die stärker amorphe Form **16**. Die unterschiedlichen Kristallinitäten der beiden Formen zeigen sich deutlich in den Pulverspektren von **15** bzw. **16**. Abb. 44 zeigt die Pulverspektren der beiden Polymorphe. **15** zeigt dabei das dreidimensionale Beugungsmuster, aus dem das Strukturmodell aus Abb. 43 erstellt wurde.

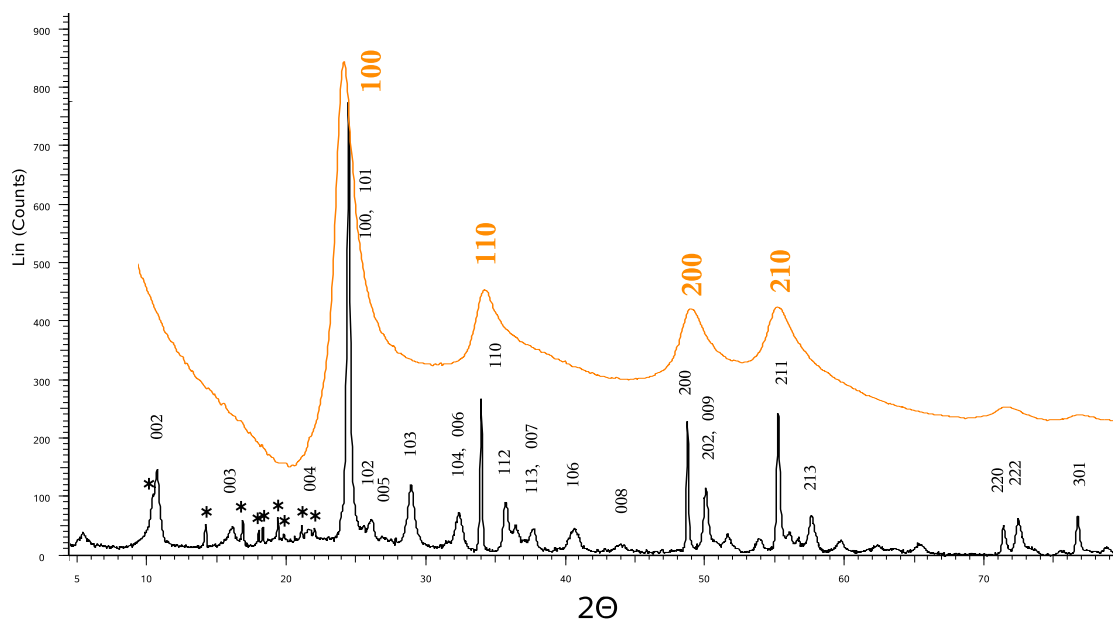


Abbildung 44: Indizierte Röntgenpulverspektren von **15** (schwarz) und **16** (rot). Die mit * markierten Reflexe stammen von Verunreinigungen der Probe durch **11a**, das bei der Synthese aus Wasser als Nebenprodukt entsteht.

Im Vergleich dazu findet man für das Polymorph **16** ein rein zweidimensionales Beugungsbild sowie eine deutlich geringere Kristallinität mit stark verbreiterten, asymmetrischen Reflexen.

Das anhand dieser Pulverspektren erstellte Strukturmodell ergibt für **15** eine tetragonale Elementarzelle mit $a = 3.728(1) \text{ \AA}$, $c = 16.516(5) \text{ \AA}$ der Raumgruppe $P4mm$ [107]. Damit betragen die Bindungslänge Re-O innerhalb der $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Schichten 1.864 \AA , ein Wert, der nur geringfügig von der in ReO_3 gefundenen Bindungslänge von 1.874 \AA abweicht [116]. Dies deutet auf eine enge strukturelle Verwandtschaft von **15** mit der Struktur von ReO_3 hin.[†]

Dieses idealisierte Strukturmodell widerspricht durch seine hohe Symmetrie den bisherigen Ergebnissen aus Kap. 5, wonach sich bei stark kovalent gebundenen Liganden stereochemisch aktive lokale Ladungskonzentrationen in der Valenzschale

[†]Für diese spricht auch die ungewöhnliche Beobachtung, dass sich **15** bei Wärmebehandlung und unter Abspaltung von Methan zu reinem einkristallinen ReO_3 umwandeln lässt.

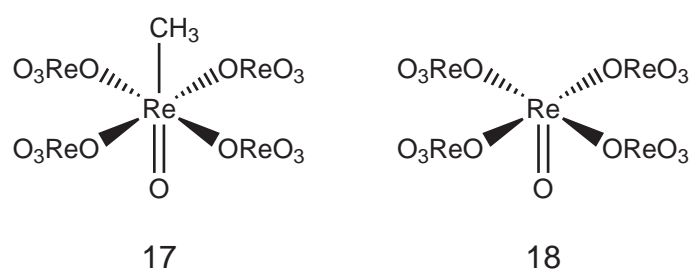
des Zentralmetalls aufbauen. Diese lassen auch für **15** bzw. **16** eine Erniedrigung der lokalen Koordinationssymmetrie an den Rheniumatomen erwarten. In den folgenden Abschnitten wird daher anhand quantenchemischer Rechnungen ein Strukturmodell für **16** entwickelt, das diese Vermutung berücksichtigt.

6.5 Weiterentwicklung des Strukturmodells für *poly*-MTO

Basierend auf dem in Kapitel 4 diskutierten Auftreten von lokalen Ladungskonzentrationen in der Valenzschale von Übergangsmetallatomen soll im Folgenden das im vorangegangenen Abschnitt vorgestellte Strukturmodell kritisch diskutiert werden. Die hohe Symmetrie dieses Modells mit einer oktaedrischen Koordination der Rheniumatome widerspricht den Ergebnissen aus Kapitel 4: Aufgrund der Pauliabstoßung zwischen den Bindungselektronenpaaren und den am Rhenium auftretenden LICC der kovalent gebundenen Liganden ist eine Erniedrigung der Koordinationssymmetrie zu erwarten. Somit müsste für die linearen O-Re-O- und C-Re-O-Bindungen eine Abwinkelung erfolgen, die solche Abstoßungskräfte minimiert. Um diese Vorhersage zu überprüfen, wurden zunächst molekulare Modellcluster untersucht und zusätzlich PBC-Geometrieoptimierungen verschiedener zweidimensionaler Strukturmodelle für **16** durchgeführt.

6.5.1 Molekulare Strukturmodelle für *poly*-MTO

Voruntersuchungen für die spätere Diskussion der Schichtstruktur von *poly*-MTO lassen sich an molekularen Modellsystemen durchführen, in denen die Koordinationsumgebung der Rheniumatome im *poly*-MTO nachgebildet wird. Sie ermöglichen außerdem einen vereinfachten Vergleich ihrer strukturellen und elektronischen Eigenschaften mit dem molekularen Monomer MTO.



Das erste Modell **17** erlaubt es dabei, den Übergang von der verzerrt-tetraedrischen Koordination des Rheniums im MTO zur verzerrt oktaedrischen Umgebung in *poly*-MTO zu analysieren. Ein zentrales Rheniumatom ist quadratisch von vier Sauerstoffatomen umgeben. Senkrecht auf dieser Schicht stehen in axialer Position der Methyl-Ligand und die Oxo-Funktion. Die vier äquatorialen Sauerstoffatome werden durch ReO_3 -Gruppen abgesättigt. Dies gewährleistet eine möglichst präzise Modellation der chemischen Umgebung des zentralen Rheniumatoms in Hinblick auf das $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ Gitter in **16**. Die in DFT-Rechnungen mittels B3LYP/LANL2DZ Näherung optimierte Struktur von **17** ist in Abbildung 45 dargestellt.

Die als Startpunkt gewählte Oktaedergeometrie an Re1 verzerrt, der C1-Re1=O1-Winkel ist mit 149.57° deutlich kleiner als 180° . Zusätzlich sind die äquatorialen O-Re-O-Winkel ebenfalls kleiner als 180° (O3-Re-O4 165.0° und O2-Re-O5 174.1°). Die Re1-C1-Bindungslänge ist mit 2.183 \AA um 0.12 \AA länger als in **9**, die Re1-O1-Bindung verändert sich mit 1.754 \AA nur geringfügig gegenüber den 1.702 \AA in **9**.

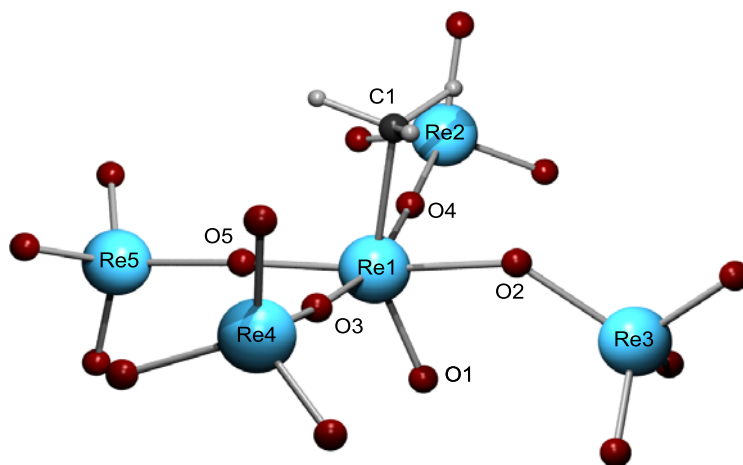


Abbildung 45: Kugel-Stab-Modell der optimierten Struktur von **17**.

Die Abwinkelung der axialen Liganden und die Aktivierung der Re-C-Bindung sind auf den Einfluss der beiden LICC des Methyl- und Oxo-Liganden zurückzuführen. In einer Isokonturoberflächendarstellung von $L(\mathbf{r})$ (siehe Abb. 46) sind deutlich die LICC(C1) ($281 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$) und LICC(O1) ($273 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$) zu erkennen, die aufgrund der Pauli-Abstoßung zwischen den CC und den bindenden Elektronenpaaren der Liganden die Verkleinerung des Valenzwinkels C1-Re1=O1 bewirken. Das enge räumliche Zusammentreffen der bindenden Elektronenpaare der Re1-C1-Bindung und der deutlich ausgeprägten LICC(O1) verursacht zudem die Aktivierung der Re-C-Bindung. Die deutlich stärkere Re1-O1-Bindung wird nicht in gleichem Maße elongiert (1.739 \AA in **9** und 1.754 \AA in **17**). Die Elliptizität ε dieser Bindung und der Wert der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ am BCP beträgt in **17** $\varepsilon=0.04$ und $\rho(\mathbf{r})=1.47 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, verglichen mit $\varepsilon=0.02$ und $\rho(\mathbf{r})=1.54 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ in **9**. Damit weist die Re1-O1-Bindung in **17**, wie schon in **9**, wegen der hohen Lewis-Acidität des Re(+7) Zentrums trotz Aufweitung deutlichen Dreifachbindungscharakter auf.

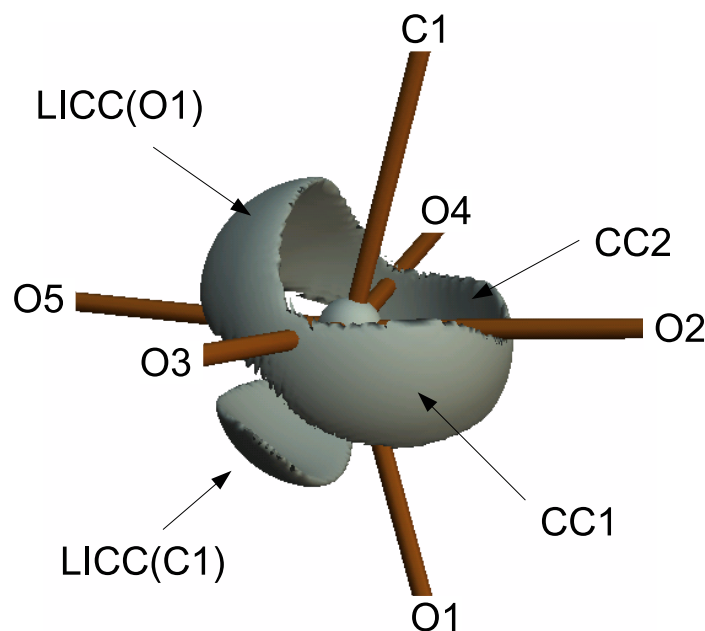


Abbildung 46: Isokonturoberflächendarstellung des zentralen Re1 Atoms in **17** bei $L(\mathbf{r})=250\text{e}\text{\AA}^{-5}$.

Neben diesen, aufgrund des Einflusses der lokalen Ladungskonzentrationen vorhersagbaren Abweichungen von der idealisierten oktaedrischen Geometrie, ergibt sich eine zunächst unerwartete zusätzliche Verzerrung. Die äquatorialen Re-O-

Bindungen weisen unterschiedliche Bindungslängen auf. Drei der Bindungen (Re-O3/4/5) sind dabei mit 1.892 Å kürzer als die vierte (Re-O2) mit 2.001 Å. Die kürzeren Bindungen sind dabei denen in ReO_3 sehr ähnlich (1.886 Å) und nur geringfügig verlängert. Auf die Ursache dieser Asymmetrie wird in Abschnitt 6.5.2 eingegangen. Aufgrund der unterschiedlich langen Bindungen findet man neben den beiden LICC von O1 und C1 nur zwei weitere, deutlich ausgeprägte Ladungskonzentrationen ($L(\mathbf{r}) = 263 \text{ eÅ}^{-5}$), die in den Bereichen zwischen den O2-Re-O3 bzw. O2-Re-O4-Bindungen liegen. Sie lassen sich als die LICC(O3) und LICC(O4) der kurzen Re1-O3 bzw. Re1-O4-Bindungen identifizieren. Eine entsprechende LICC für die lange Re1-O2 tritt nicht auf, was auf einen reinen Donorcharakter dieser Bindung hindeutet. Die LICC der ebenfalls kurzen Re1-O5-Bindung ist nicht als eigenes Maximum in $L(\mathbf{r})$ zu beobachten, sie führt lediglich zu einem Verschmelzen der LICC O3 und O4 unterhalb der Re1-O2-Bindung (siehe Abb. 46).

Nach den Ergebnissen der Elementaranalyse liegen in *poly*-MTO neben $\{\text{MeReO}_3\}$ -Einheiten etwa 10% der Rheniumzentren als demethylierte Re^{VI} Zentren vor [22]. Die zu erwartenden Unterschiede zwischen diesen beiden Metallzentren lassen sich anhand eines zweiten molekularen Modells **18** diskutieren. In **18** liegt das zentrale Rhenium Re1 durch das Fehlen der Methylgruppe formal als $\text{Re}(+6)$ vor. Die ebenfalls durch DFT-Rechnungen optimierte Struktur von **18** ist in Abb. 47 dargestellt.

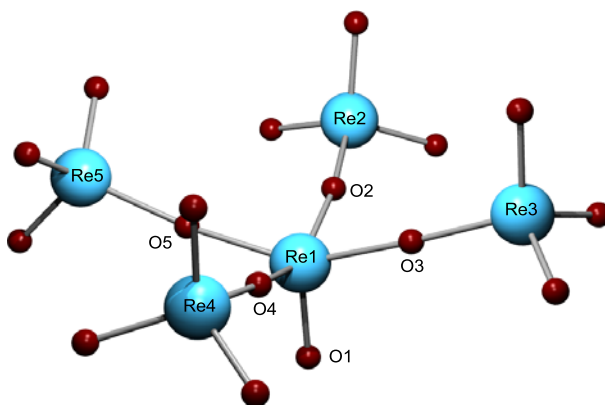


Abbildung 47: Kugel-Stab-Modell der optimierten Struktur von **18**.

Die Koordinationsgeometrie des Rheniums entspricht hier einer verzerrt-quadratischen Pyramide. Der Abstand $\text{Re1}=\text{O1}$ beträgt 1.692 \AA , die Re-O2/3/4/5 -Bindungslängen sind alle gleich und liegen bei 1.91 \AA . Die Winkel O2-Re1-O4 bzw. O3-Re1-O5 betragen 149.69° bzw. 148.57° . Die Re-O -Bindungslängen entsprechen damit eher den kurzen in **17** gefundenen Abständen. Ähnlich wie in **17** weist die $\text{Re1}=\text{O1}$ -Bindung eine Bindungselliptizität am BCP von $\varepsilon=0.0$ auf, der Wert von $\rho(\mathbf{r})$ beträgt an dieser Stelle 1.69 e\AA^{-3} . Dies deutet wiederum auf einen Dreifachbindungsanteil der Re1-O1 -Bindung durch zusätzliche π -Donation des formal doppelt gebundenen Oxo-Liganden hin.

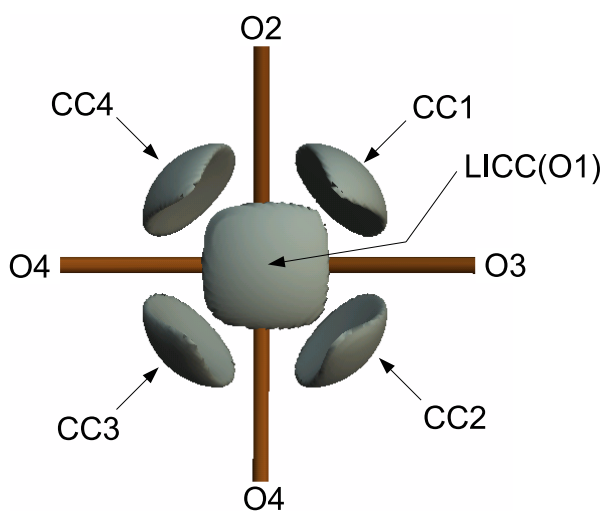


Abbildung 48: Isokonturoberfläche von $L(\mathbf{r})=250 \text{ e\AA}^{-5}$ am zentralen Rheniumatom in **18**.

Das Polarisationsmuster der Valenzschale des $\text{Re}(+6) d^1$ -Zentrums unterscheidet sich grundlegend von dem des $\text{Re}(+7) d^0$ -Zentrums in **17**. Die in Abb. 48 dargestellte Isokonturoberfläche von $L(\mathbf{r})$ weist in **18** vier Regionen lokal konzentrierter Ladung auf (CC1-4; 290 e\AA^{-5}), die zwischen den verbrückenden Re-O -Bindungen angeordnet sind; zusätzlich erkennt man die $\text{LICC}(\text{O1})$ (269 e\AA^{-5}) des Oxo-Liganden. Die vier CC 1-4 lassen sich dabei nicht als LICC identifizieren. Ihr Ursprung ergibt sich vielmehr aus der Analyse der Spindichte bzw. der NBOs in **18** (Abb. 49a).

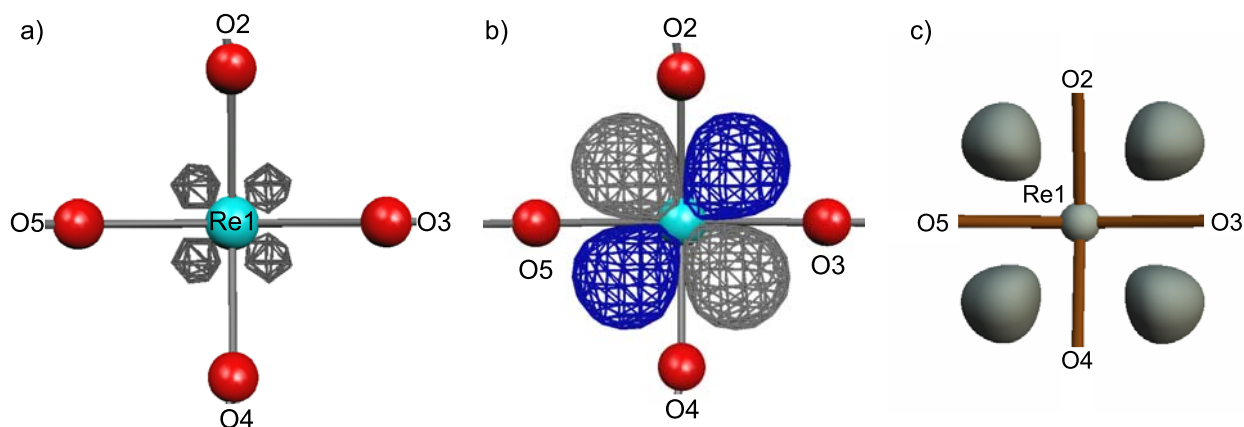


Abbildung 49: Isokonturoberfläche von **a)** Spindichte ; **b)** NBO; **c)** $L(\mathbf{r})$ des NBOs in **18**.

Wie eine Populationsanalyse zeigt, ist das zusätzliche d-Elektron in **18** zu 75% am zentralen Rheniumatom lokalisiert. Es besetzt dabei ein d_{xy} -artiges Molekülorbital, dessen Orbitallappen zwischen den Re-O-Bindungsachsen liegen. Abb. 49b zeigt eine Isodichteoberflächendarstellung des entsprechenden NBO-Orbitals, in Abb. 49c ist eine Isokonturoberfläche von $L(\mathbf{r})$ dieses Orbitals dargestellt. Ein Vergleich mit Abb. 48 beweist, dass die Lage der Orbitallappen mit den Regionen der CC 1-4 übereinstimmen. Somit werden diese vier CC durch das zusätzlich an Re1 lokalisierte d-Elektron hervorgerufen.

Diese Beobachtung lässt sich anhand des Monoanions **17**⁻ verifizieren. In diesem Modell wird ein zusätzliches Elektron in das System **17** eingefügt, dass nach den Ergebnissen einer Populationsanalyse zu 86% am zentralen Rheniumatom Re1 lokalisiert ist. Die jetzt im Vergleich mit **17** zusätzlich auftretenden Ladungskonzentrationen in der Valenzschale von Re1 bestätigen die für **18** gefundenen Ergebnisse.

Wie Abb. 50 zeigt, findet man nun zusätzlich zu den LICC(O1) ($267 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$) und LICC(C1) ($267 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$) vier weitere CC 1-4 ($286 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$), die wiederum zwischen den Re-O-Bindungsachsen angeordnet sind. Die vier CC LICC(O1), LICC(C1), CC3 und CC4 verschmelzen dabei zu einer ringförmigen Region lokal konzentrierter Elektronendichte. Das Auftreten der Ladungskonzentrationen CC1-4 lässt also einen

Rückschluss auf ein zusätzliches, am Metallzentrum lokalisiertes d -Elektron zu. Dieses Ergebnis lässt sich für die spätere Analyse der elektronischen Struktur des *poly*-MTO nutzen (siehe Kap. 6.5.2).

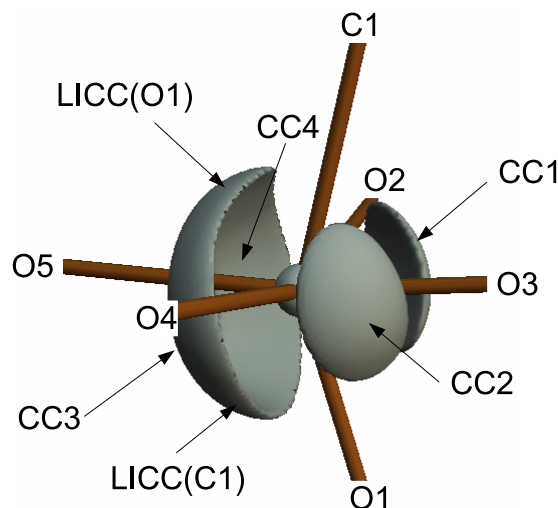


Abbildung 50: Isokonturoberfläche von 17^- ($L(\mathbf{r}) = 250 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$).

Die Systeme **17** und **18** bilden bisher nur die direkte Umgebung eines Rheniumatoms in *poly*-MTO nach. Einflüsse durch eine weitere Vernetzung der Monomereinheiten lassen sich an ihnen nicht untersuchen. Das den Schichten des *poly*-MTO zugrunde liegende $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Gitter wird nicht nachgebildet. Im nächsten Schritt zum Polymer **16** wurde daher ein größeres Modellsystem **19** untersucht, in dem dieses Strukturmotiv schon vorhanden ist. Dazu wurde ein $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Gitter aus neun Rheniumatomen verwendet, in dem die terminalen Re-O-Bindungen mit Methoxy-Gruppen (-O-Me) abgesättigt wurden (siehe Abb. 51). Auf diese Weise gelingt die Modellation der Koordinationsumgebung eines Rheniumatoms in einem quadratischen $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Gitter, wie es in *poly*-MTO vorliegt.

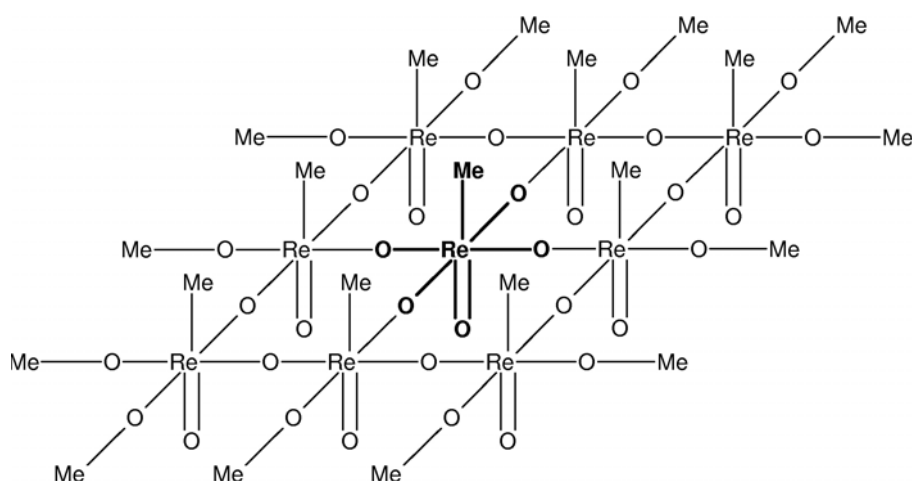


Abbildung 51: Schematische Darstellung der Struktur des Modellclusters **19**. Die zentrale MTO-Einheit ist fett hervorgehoben.

Die Optimierung von **19** erfolgte mittels der B3LYP/LANL2DZ-Näherung. Startpunkt war eine möglichst symmetrische Struktur, wie sie dem bisherigen experimentellen Modell entspricht; d.h. eine planare $\{\text{ReO}_2\}$ -Schicht und ein C-Re=O-Winkel von 180° .

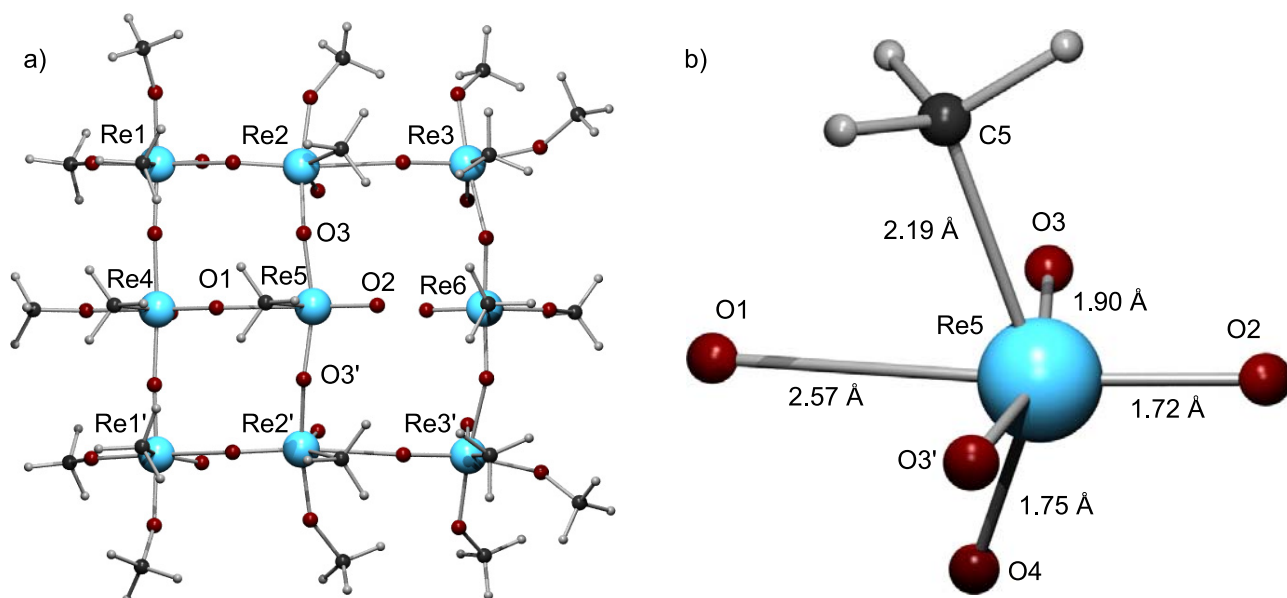


Abbildung 52: a) Kugel-Stab-Modell der optimierten Struktur von **19**; b) Detailansicht der Koordination des zentralen Rheniumatoms Re5 in **19**.

Die finale, in der Raumgruppe C_s optimierte Struktur von **19** ist in Abb. 52a dargestellt. Zur besseren Übersicht zeigt Abb. 52b nur die Koordination des zentralen Rheniumatoms als Ausschnitt. Die Endgeometrie weist dabei die schon in den kleineren Modellsystemen **17** und **18** gefundenen Verzerrungen auf. Der C5-Re5-O4-Winkel ist am zentralen Rheniumatom nach der Optimierung von 180° auf 143.4° verkleinert. Gleichzeitig ist die Re5-C5-Bindung in **19** mit 2.19 Å aktiviert und deutlich länger als in **9** (2.063 Å).

	19
$r(\text{Re-C})$	2.18
$r(\text{Re-Re})$	4.06
$\angle \text{C-Re=O}$	143.0

Tabelle 15: Gemittelte strukturelle Parameter der optimierten Struktur von **19**. Bindungslängen in Å, Winkel in $^\circ$.

Dies ist auf eine Destabilisierung der Re-C-Bindung durch die starken LICC der Methylgruppe bzw. der Oxogruppe zurückzuführen. Abb. 53a und b zeigt dazu $L(\mathbf{r})$ am zentralen Rheniumatom in der C5-Re5=O4-Ebene direkt zu Beginn der Optimierung (a) und für die finale Geometrie (b). Deutlich ist zu sehen, dass zu Beginn bei linearer Anordnung der Methyl- und der Oxogruppe die LICC der Methylgruppe räumlich auf die Domäne der Re=O-Bindung treffen. Diese Anordnung ist aufgrund der Pauliabstoßung instabil und es erfolgt eine Verkleinerung des C5-Re5-O4-Winkels, wie sie in Abb. 53b zu erkennen ist. Hier liegen die jetzt deutlich stärker ausgeprägten LICC(O,C) genau „auf Lücke“ zu den bindenden Elektronen, wobei das Polarisationsmuster deutliche Ähnlichkeit mit dem des MTO aufweist.

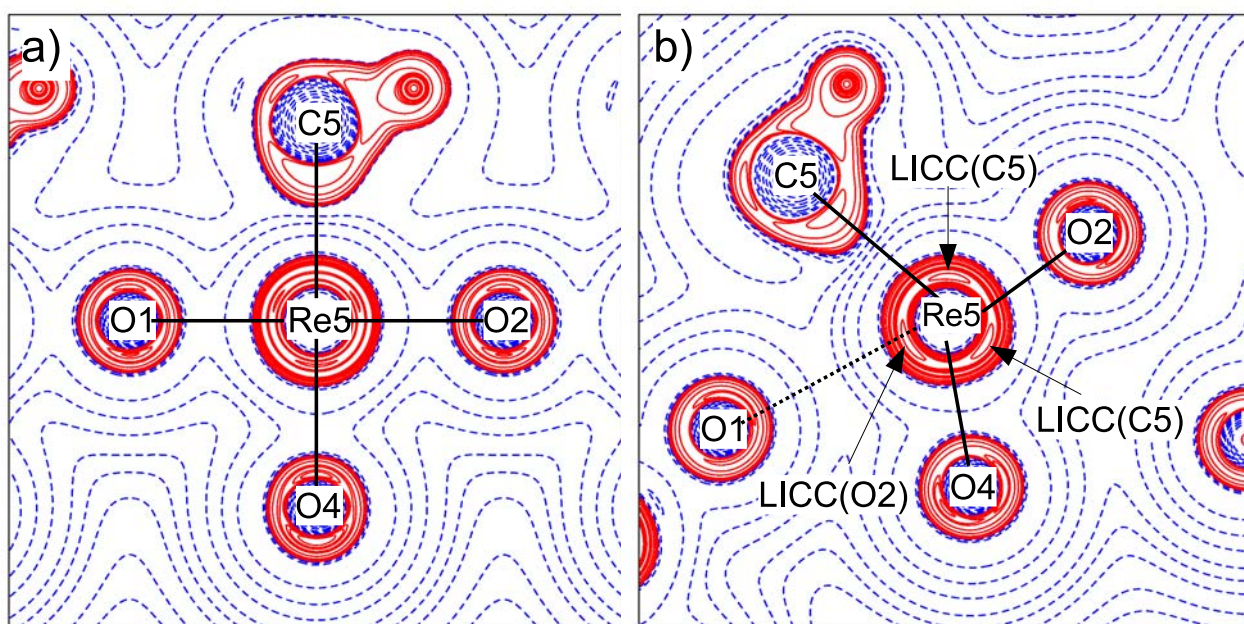


Abbildung 53: Zweidimensionale Isokonturkarten von $L(r)$ von **19**; **a)** Zu Beginn der Optimierung; **b)** Am stationären Punkt. Die Konturwerte entsprechen $\pm 2.0 \times 10^n$, $\pm 4.0 \times 10^n$, $\pm 8.0 \times 10^n$ $\text{e}\text{\AA}^{-5}$ mit $n = 0, \pm 3, \pm 2, \pm 1$.

Neben den Verzerrungen des C-Re=O-Winkels zeigen sich in der optimierten Struktur von **19** weitere Abweichungen von einer idealen Oktaedersymmetrie. Die in der Ebene liegenden Oxo-Liganden weisen unterschiedlich lange Bindungen zu den Rheniumatomen auf. Die Bindung Re-O2 (siehe Abb. 52b) ist mit 1.72 Å deutlich kürzer als die Bindung Re-O1 mit 2.57 Å. Dies hat zur Folge, dass eine deutlich ausgeprägte LICC für O2 auftritt, aber nicht für O1. Die Re-O1-Bindung hat folglich nur noch schwachen Donorcharakter. Die Pauli-Abstoßung zwischen der Domäne des Re-O1 Elektronenpaares und der LICC(O2) ist somit als schwach anzusehen (siehe Abb. 54).

Die auf der in Abb. 53 dargestellten Ebene senkrecht stehenden O3 und O3' Atome weisen aufgrund der bei der Optimierung angenommenen Spiegelebene im Molekül beide eine Bindungslänge von 1.90 Å auf. Für beide Liganden findet man eine LICC auf der gegenüberliegenden Seite (LICC(O3) 261 $\text{e}\text{\AA}^{-5}$).

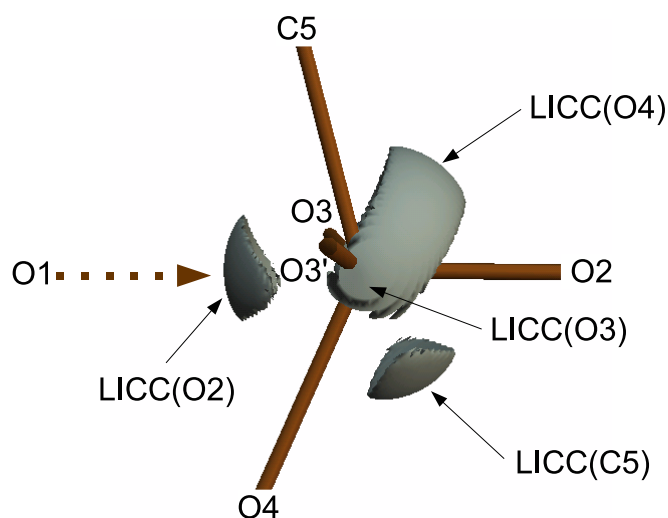


Abbildung 54: Isokonturoberfläche des zentralen Re5 in **19** ($L(\mathbf{r})=256e\text{\AA}^{-5}$).

Die Unterschiede in den Winkeln O1-Re5-O2 (175.8°) und O3-Re-O3' (164.0°) lassen sich direkt aus diesen Bindungslängen bzw. den entstehenden LICC erklären.

Durch die sehr lange Bindung Re5-O1 hat die LICC der kurzen Bindung Re5-O2 nahezu keinen Einfluss auf den Bindungswinkel O1-Re5-O2, der daher nahe an den idealen 180° liegt. Anders ist dies für die Bindungen Re5-O3 bzw. O3'. Hier entsteht jeweils auf der gegenüberliegenden Seite beider Liganden eine ausgeprägte LICC. Die Pauli-Abstoßung zwischen den bindenden Elektronenpaaren und den in der CC lokalisierten Elektronen führt damit zu einer deutlichen Verkleinerung des O3-Re5-O3'-Winkels von 180° auf 164° .

Ein Vergleich der in **19** gefundenen strukturellen Parameter mit den experimentellen Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse aus Kap. 6.4 zeigt trotz der starken Verzerrungen in **19** Übereinstimmungen auf. Der mittlere Re-Re-Abstand in **19** beträgt 4.06 \AA gegenüber 3.73 \AA in der durch Röntgendiffraktion bestimmten Modell **15**. Der mittlere Winkel Re-Re-Re innerhalb der aus vier Re Atomen gebildeten Quadrate (Re1-Re2-Re4-Re5 usw.) beträgt 89.0° und liegt damit nahe bei den im Röntgenstrukturmodell angenommenen 90° . Diese quadratischen Einheiten sind dabei nahezu planar, die Diederwinkel innerhalb der beiden symmetrisch

unabhängigen „Vierringe“ Re1-Re2-Re4-Re5 bzw. Re2-Re3-Re5-Re6 betragen 7.4° bzw. 2.2° . Allerdings sind die nahezu planaren Grundeinheiten deutlich gegeneinander verkippt. Die Re1-Re2-Re3- bzw. Re4-Re5-Re6-Winkel entlang der Ketten betragen im Mittel 148.4° . In der dazu senkrechten Richtung beträgt der mittlere Winkel Re1-Re4-Re1', Re2-Re5-Re2' und Re3-Re5-Re3' 167.1° . D.h. die $\{\text{ReO}_2\}$ -Ebene innerhalb des Clusters ist vor allem in der Richtung Re1-Re2-Re3 deutlich gewölbt. Diese Wölbung ist in **19** mit hoher Wahrscheinlichkeit überbetont. Durch die nur geringe Ausdehnung der $\{\text{ReO}_2\}$ -Schicht des idealisierten Clustermodells wirken sich die oben diskutierten Verzerrungskräfte stärker aus, als dies in der zweidimensionalen Festkörperstruktur mit eingeschränkter struktureller Flexibilität der Fall sein wird. Um diesen Problemen eines molekularen Modellsystems zu begegnen und ein realistischeres Modell für **16** zu untersuchen, wurden daher die weiteren Rechnungen an zweidimensionalen periodischen Systemen durchgeführt.

6.5.2 Zweidimensionale periodische Strukturmodelle für *poly*-MTO

Zur Modellation der periodischen, zweidimensionalen Schichtstruktur von *poly*-MTO wurde zunächst ein Modell **20** verwendet, welches die korrekte Stöchiometrie des *poly*-MTO nicht berücksichtigt, sondern in dem, wie schon im oben diskutierten molekularen Clustermodell **19**, jedes Rheniumatom eine Methylgruppe trägt. Als Startgeometrie wurde die aus den Röntgen-Pulverdaten abgeleitete Struktur gewählt, mit einem Re-Re-Abstand von 3.72 \AA , einem C-Re=O-Winkel von 180° und einer ebenen $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Schicht. Die finale, mittels periodischer Randbedingungen und unter Verwendung der PBEPBE//CRENBL(Re)/3-21G(C,H,O)-Näherung optimierte Geometrie von **20**, die um ca. 391.6 kJ/mol stabiler ist als die Startgeometrie, ist in Abb. 55 gezeigt.

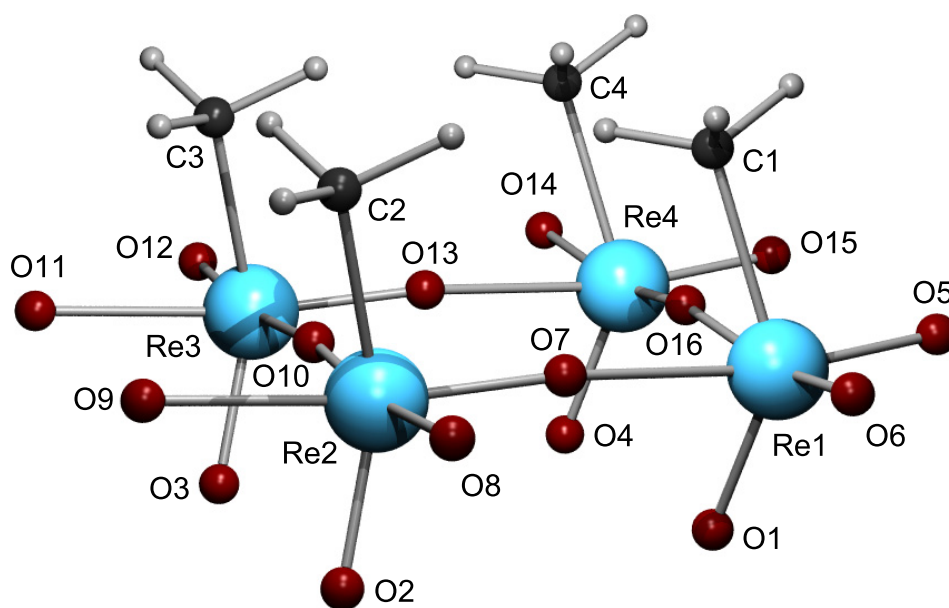


Abbildung 55: Geometrie der asymmetrische Einheit von **20** am stationären Punkt der PBC-Geometrieoptimierung.

Die zuvor gemachten Vorhersagen für ein Strukturmodell von **16** werden auch in **20** bestätigt: Die C-Re-O(1,2,3,4)-Winkel sind mit 141.1° (gemittelt) deutlich von 180° verschieden, liegen aber nahe an der Winkelung von 143.4° die für das Clustermodell **19** gefunden wurden. Entgegen den molekularen Modellsystemen erfolgt hier die Verkipfung der Methylgruppe allerdings in die Richtung zwischen zwei Sauerstoffbindungen der $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Schicht. Diese Verzerrungskordinate war im Clustermodell aufgrund der C_s -Symmetrierestriktion nicht freigegeben. Ein Vergleich von **20** mit dem molekularen Modellsystem **19** zeigt ansonsten jedoch eine gute Übereinstimmung. So ist in **20** wie in **19** die Re-C-Bindung deutlich aktiviert, die Bindungslänge liegt in **20** bei 2.18 \AA , dem gleichen Wert, wie er gemittelt in **19** gefunden wird.

Die Verzerrung der zur $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Schicht senkrecht stehenden C-Re-O-Winkel und die Aktivierung der Rhenium-Kohlenstoff-Bindung ist wie in **19** jeweils auf die Pauli-Abstoßung zwischen den bindenden Elektronenpaaren der Re-C bzw. der Re-O-Bindung und den LICC des Oxo- bzw. des Methyl-Liganden zurückzuführen.

Abb. 56a zeigt dazu $L(\mathbf{r})$ in der Ebene C1-Re1-O1. Das qualitative Polarisierungsmuster in der Valenzschale des Rheniumatoms stimmt mit dem in Abb. 53b überein. Dies zeigt, dass lokale Ladungskonzentrationen auch in zweidimensionalen Schichtsystemen auftreten und dabei ebenfalls einen deutlichen Einfluss auf die Geometrie einer solchen Schicht nehmen.

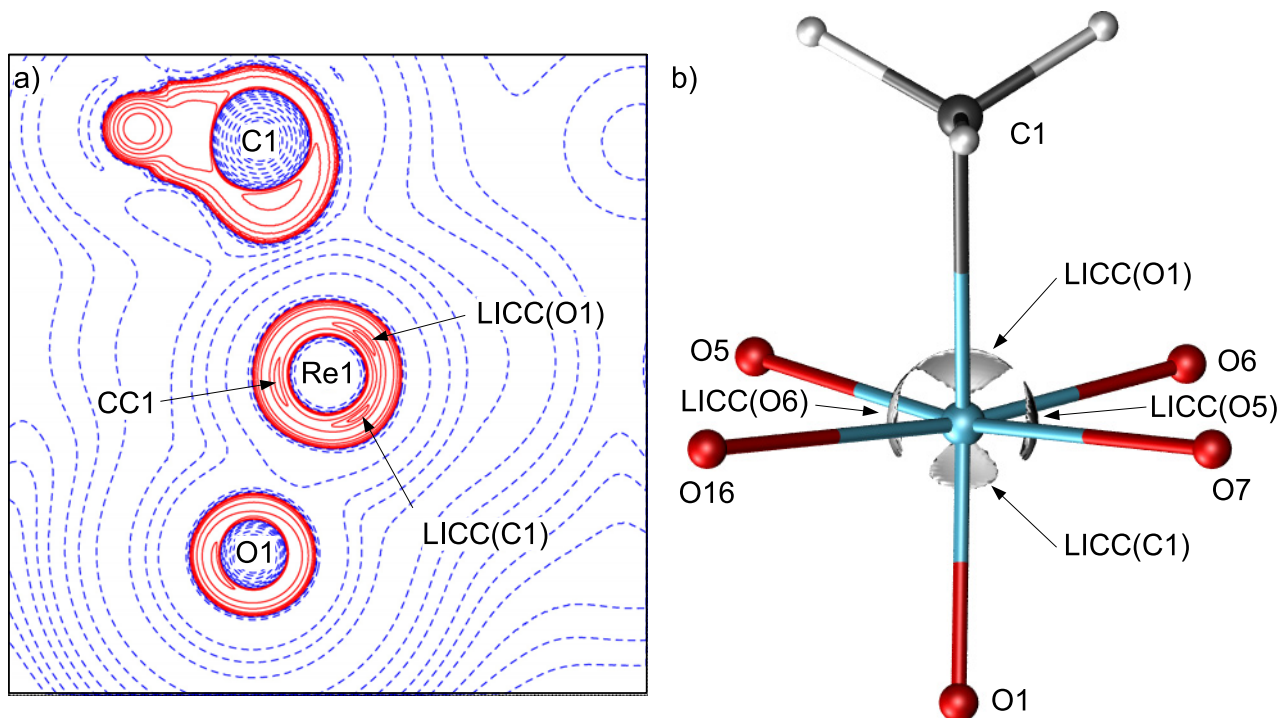


Abbildung 56: a) Isokonturliniendarstellung von $L(\mathbf{r})$ in der Ebene C1-Re1-O1 in **20**, die Konturwerte entsprechen $\pm 2.0 \times 10^n, \pm 4.0 \times 10^n, \pm 8.0 \times 10^n \text{ eÅ}^{-5}$ mit $n = 0, \pm 3, \pm 2, \pm 1$, zusätzliche Konturen bei $+250$ und 270 . b) Isokonturoberfläche von $L(\mathbf{r})$ bei 262 eÅ^{-5} .

Die beiden LICCs von C1 bzw. O1 sind in **20** etwa gleich stark ausgeprägt ($\text{LICC}(\text{C1}) = 276 \text{ eÅ}^{-5}$, $\text{LICC}(\text{O1}) = 277 \text{ eÅ}^{-5}$, siehe Abb. 56b). Die im Vergleich zur optimalen Anordnung der LICCs in **9** durch die Vergrößerung des C-Re-O-Winkels von 105.18° in **9** auf 141.1° energetisch ungünstigere Position der LICCs (O/C) bewirken außerdem eine deutliche Aktivierung der Re-C-Bindung. Die Bindungslänge Re-C steigt von $2.063(2)/[2.079] \text{ Å}$ in **9** (theoretischer Wert in Klammern) auf 2.18 Å in **20** an.

Wie schon in **19** sind auch in **20** die verbrückenden O-Re-Bindungen unterschiedlich lang. Die beiden Bindungen Re1-O5 und Re1-O6 sind kurz (1.78 Å), während die Bindungen Re1-O7 und Re1-O16 deutlich länger sind (2.20 Å). Die Differenz zwischen den beiden Bindungslängen ist damit für **20** deutlich größer als für das molekulare System **19**. In **19** ließen sich für die unterschiedlich langen Re-O-Bindungen in den $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Ebenen die jeweiligen LICC identifizieren; dies ist auch in **20** der Fall. Neben den beiden LICC des Oxo- und des Methyl-Liganden findet man drei weitere CC in der Valenzschale der Rheniumatome, die jeweils zwischen den O-Re-O-Bindungen innerhalb der $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Ebenen liegen und von denen sich zwei als LICC identifizieren lassen.

Die in Abb. 56a gezeigte CC1 (260 eÅ^{-5}) liegt dabei zwischen den beiden langen Re-O7/16-Bindungen, die beiden LICC(5/6) ($L(\mathbf{r}) = 266 \text{ eÅ}^{-5}$, siehe Abb. 56b) zwischen jeweils einer kurzen (Re-O5/6) und einer langen (Re-O7/O16) Bindung. Somit findet man auch für **20** LICC für die kurzen Re-O-Bindungen, nicht jedoch für die längeren Bindungen. Der Vergleich der Bindungslängen der kurzen formalen Re-O-Einfachbindungen innerhalb der $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Ebenen (1.78 Å) mit der Bindungslänge der formalen Doppelbindung Re1-O1 senkrecht zu den Ebenen (1.75 Å) zeigt, dass es sich bei den Bindungen Re1-O5/6 ebenfalls um eine Bindung mit hohem Doppelbindungsanteil handelt. Die langen Bindungen Re1-O7/16 (2.20 Å) sind im Gegensatz dazu vielmehr als schwache Donorbindungen zu charakterisieren.

Damit lassen sich in dem Schichtmodell **20** noch deutlich die Bindungsverhältnisse des Monomers **9** erkennen: drei Re=O- und eine Re-C-Bindung. Jedes der Rheniumatome in **20** bildet drei kurze Re-O-Doppelbindungen aus. Durch die hohe Lewis-Acidität der Re(+7) Zentren ist der nukleophile Charakter dieser Oxo-Liganden deutlich reduziert. Sie bilden daher nur schwache und sehr lange Donorbindungen zum nächsten Re-Zentrum innerhalb der $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Schichten aus. Die resultierende Koordination der Rheniumatome ist dabei der in den Basenaddukten von **9** (z.B. mit 1,10-Phenantrolin) sehr ähnlich [117].

Die experimentell gefundene Stöchiometrie von **16** ($\text{Me}_{0.92}\text{ReO}_3$) zeigt einen Verlust an Methylgruppen während der Polymerisation an. Der in **20** gefundene Trend zur Bindungsaktivierung scheint also bei der Polymerisation noch verstärkt zu werden, so dass die Re-C-Bindung im Verlaufe der Reaktion schließlich zumindest teilweise gebrochen wird. Diese Abspaltung von Methylgruppen ist in den bisher untersuchten Modellsystemen **19** und **20** nicht berücksichtigt. Im Folgenden wird daher ein Strukturmodell für **16** entwickelt, in dem der strukturelle Einfluss der demethylierten ReO_3 Zentren auf die Geometrie der Schichten untersucht werden kann.

Das Re:C Verhältnis von **16** kann durch Veränderung der Synthesebedingungen in einem Bereich zwischen 0.92 und 0.75 variiert werden [118]. Somit lässt sich die Struktur von **16** anhand einer asymmetrischen Translationseinheit modellieren, die aus vier Rheniumatomen besteht, wobei eines der Re Zentren keine Methylgruppe trägt. Ausgehend von einer solchen 2×2 Translationseinheit wurden drei mögliche Modelle untersucht (siehe Abb. 57b-d), die sich in der Anordnung der Methylgruppen unterscheiden. Im einfachsten Modell **21** stehen alle drei Methylgruppen isotaktisch auf einer Seite der $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Ebene. In einer ersten Modifikation (Modell **22**) kann eine der Methylgruppen *trans*-ständig zu den anderen beiden angeordnet werden. Schließlich ergibt sich als drittes die Möglichkeit, die Methylgruppen alternierend ober- und unterhalb der Ebene anzuordnen (Modell **23**). Alle drei Strukturen wurden ohne Symmetriestreiktionen und lediglich unter Annahme periodischer Randbedingungen mittels PBEPBE//CRENBL(Re)/3-21G(C,H,O)-Näherung geometrieoptimiert. Es stellt sich heraus, dass Modell **23** mit einer Differenz von 10.1 kcal/mol bzw. 1.7 kcal/mol zu Modell **21** bzw. **22** das energetisch günstigste darstellt, wobei die Energiedifferenzen vor allem verglichen mit Modell **22** sehr gering sind.

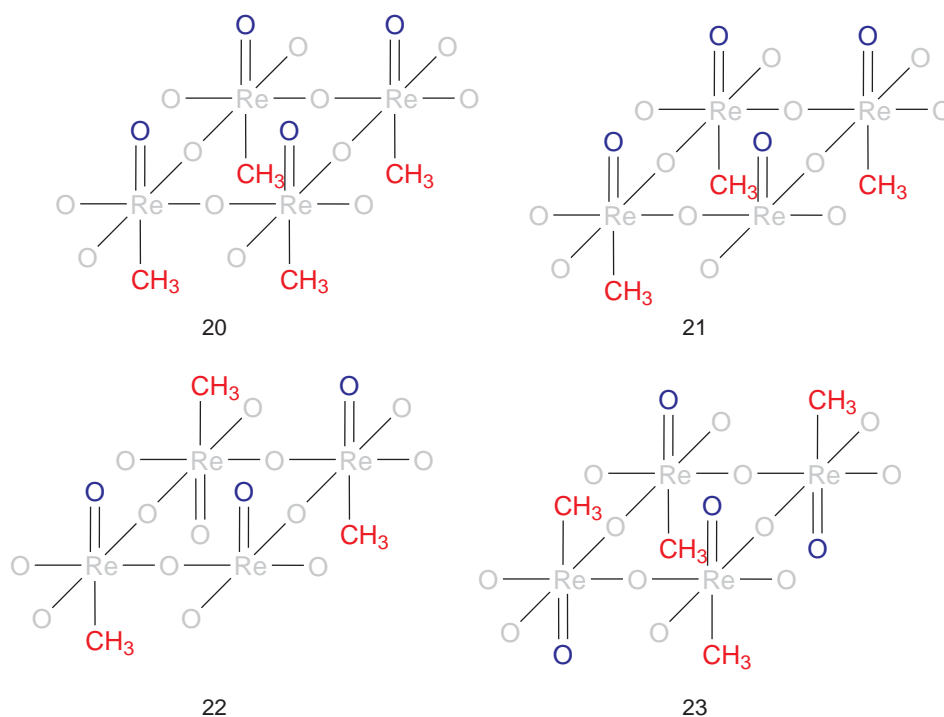


Abbildung 57: Schematische Darstellung der vier hier untersuchten zweidimensionalen Strukturmodelle für *poly-MTO*: Idealisiertes Modell **20** ohne Berücksichtigung der korrekten Stöchiometrie; „Isotaktisches“ Modell **21** unter Berücksichtigung der experimentellen Stöchiometrie; Modell **22** mit einer *trans*-ständigen Methylgruppe; Modell **23** mit zwei *trans*-ständigen Methylgruppen.

Abb. 58 zeigt ein Kugel-Stab-Modell der finalen Geometrie von Modell **23**. Wie ein Vergleich der strukturellen Parameter von Modell **23** (siehe Tab. 16) mit den Ergebnissen von **17**, **18** und **20** zeigt, bleiben die in den molekularen Modellsystemen gefundenen strukturellen Eigenschaften der ReO_3 bzw. der MeReO_3 Einheiten weitgehend erhalten.

	23		17	18	20
	MeReO ₃	ReO ₃			
$r(\text{Re-C})$	2.20	-	2.18	-	2.18
$r(\text{Re=O})$	1.77	1.74	1.75	1.69	1.75
$r(\text{Re-O})$	1.82	1.81	1.89	1.91	1.78
	2.05	1.96	2.00	1.91	2.19
$\angle \text{C-Re=O}$	149.7°	-	149.6°	-	141.1
$\angle \text{O-Re-O}$	169.3°	154.9°	169.6°	149.1	170.1

Tabelle 16: Mittlere Bindungslängen und -winkel der optimierten Struktur von **23**, **17**, **18** und **20** (in Å bzw. °).

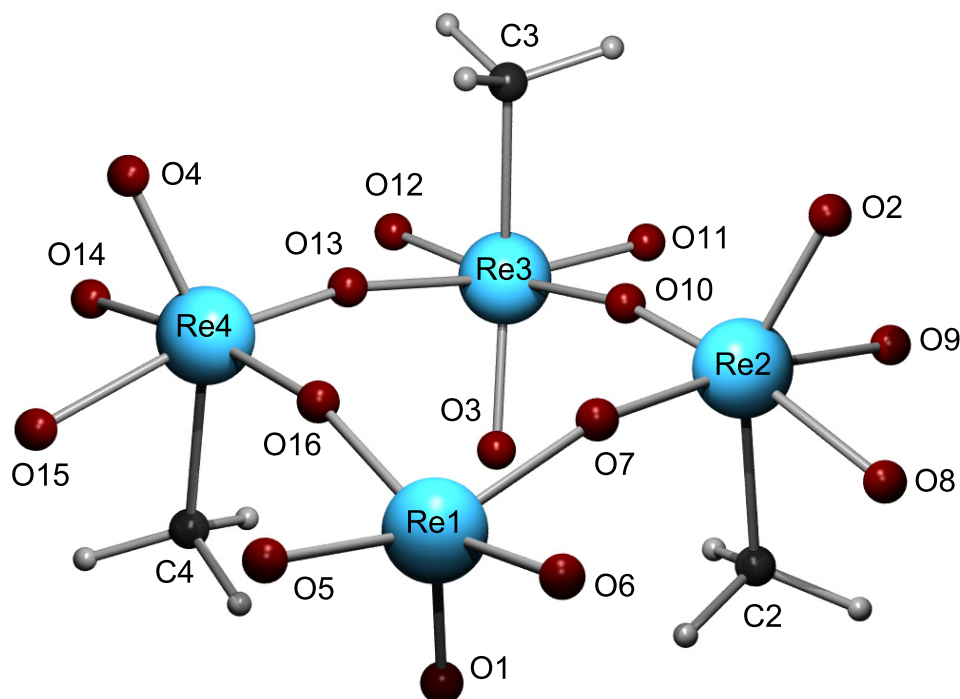
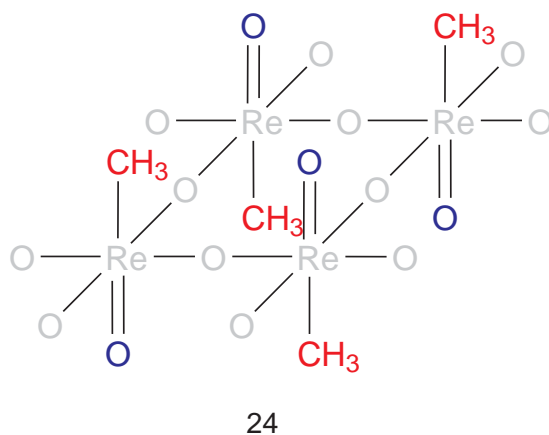


Abbildung 58: Kugel-Stab-Modell der finalen Geometrie von **23**.

An den MeReO₃ Zentren beträgt die Differenz der Bindungslängen innerhalb der {ReO₂}_∞- Ebenen 0.23 Å, während sie für die ReO₃ Einheit lediglich 0.15 Å beträgt. Der Methyl-Ligand führt also auch in diesem Modellsystem zu einer zusätzlichen strukturellen Verzerrung an den formalen Re(+7) Zentren. Die Verzerrungen erscheinen allerdings weniger deutlich ausgeprägt als in **20**. Die Differenz der Re-O-

Bindungslängen innerhalb der $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Ebenen beträgt in **20** 0.42 Å. Gleichzeitig ist in **23** der gemittelte C-Re=O-Winkel von 149.7° deutlich größer als der in **20** gefundenen Wert von 141.1° . Die isotaktische Anordnung der Methylgruppen in **20** führt demnach zu deutlich stärkeren Verzerrungen der Struktur. Um unterscheiden zu können, ob dieser Effekt auf die zusätzlich in Modell **23** vorhandenen formalen d^1 -Re-Zentren zurückzuführen ist, oder allein durch die unterschiedliche Orientierung der Methylgruppen hervorgerufen wird, wurde ein weiteres Modell **24** untersucht, in dem vier Methylgruppen wie in Modell **23** alternierend angeordnet sind.



Die strukturellen Parameter der optimierten Struktur sind Tabelle 17 zu entnehmen. Der Vergleich mit **20** zeigt, dass die Verzerrungen der Struktur in Modell **24** tatsächlich ähnlich stark ausgeprägt sind. Die Differenz der kurzen und langen Re-O-Bindungen in den $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Ebenen beträgt in Modell **24** 0.4 Å, verglichen mit 0.23 bzw. 0.15 Å für **23**. Der mittlere C-Re=O-Winkel liegt mit 144.9° zwischen den 149.7° in Modell **23** und den 141.1° in **20**. Die Symmetrisierung der Re-O-Bindungen in Modell **23** ist demnach auf den Einfluss des durch das Re(+6) Zentrums zusätzlich vorhandene d-Elektron pro asymmetrischer Einheit zurückzuführen.

Die strukturellen Unterschiede zwischen dem vollständig methylierten Modellsystem **24** und dem teilweise demethyliertem und damit reduzierten Modellsystem **23** lassen sich durch eine Analyse der Topologie der Elektronendichte erklären. Abb. 59a zeigt

eine Isokonturoberfläche von $L(\mathbf{r})$ an Re1 in Modell **23**. Man erkennt vier Ladungskonzentrationen CC1-4 (die LICC der Re=O-Gruppe liegt mit $258 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ unterhalb des in Abb. 59a verwendeten Konturwertes von $260 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$), die wie im Falle des molekularen Modellsystems **18** zwischen den Re-O-Bindungen angeordnet sind. Diese weisen auf die Besetzung eines d_{xy} -Orbitals durch das zusätzliche d -Elektron hin, wie dies schon in **18** der Fall war.

In dem in Abb. 59b dargestellten Konturliniendiagramm, das die Schnittebene durch O5, Re1 und O1 zeigt, erkennt man zusätzlich die LICC der Re-O-Bindungen. Sie sind mit Werten von 250 bzw. $255 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ weniger deutlich ausgeprägt als die CC 1-4. Dabei lässt sich ihre Größe mit der Re-O-Bindungslänge korrelieren. Die mit 1.81 \AA kürzere Bindung erzeugt die mit $255 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ größere LICC als die längere Bindung (1.96 \AA) mit $250 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$. Die LICC der noch kürzeren Re=O-Bindung (1.74 \AA) ist dementsprechend mit $258 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ noch einmal deutlicher ausgeprägt. Die Lage der LICC in Abb. 59b zeigt zudem, dass sie die Pyramidalisierung der $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Ebene an Re1 begünstigen.

	MeReO ₃
$r(\text{Re-C})$	2.17
$r(\text{Re=O})$	1.77
$r(\text{Re-O})$	1.78
	2.18
$r(\text{Re-Re})$	3.88
$\angle \text{C-Re-O}$	144.89
$\angle \text{O-Re-O}$	169.77

Tabelle 17: Bindungslängen und -winkel der optimierten Struktur von **24** (in \AA bzw. $^\circ$).

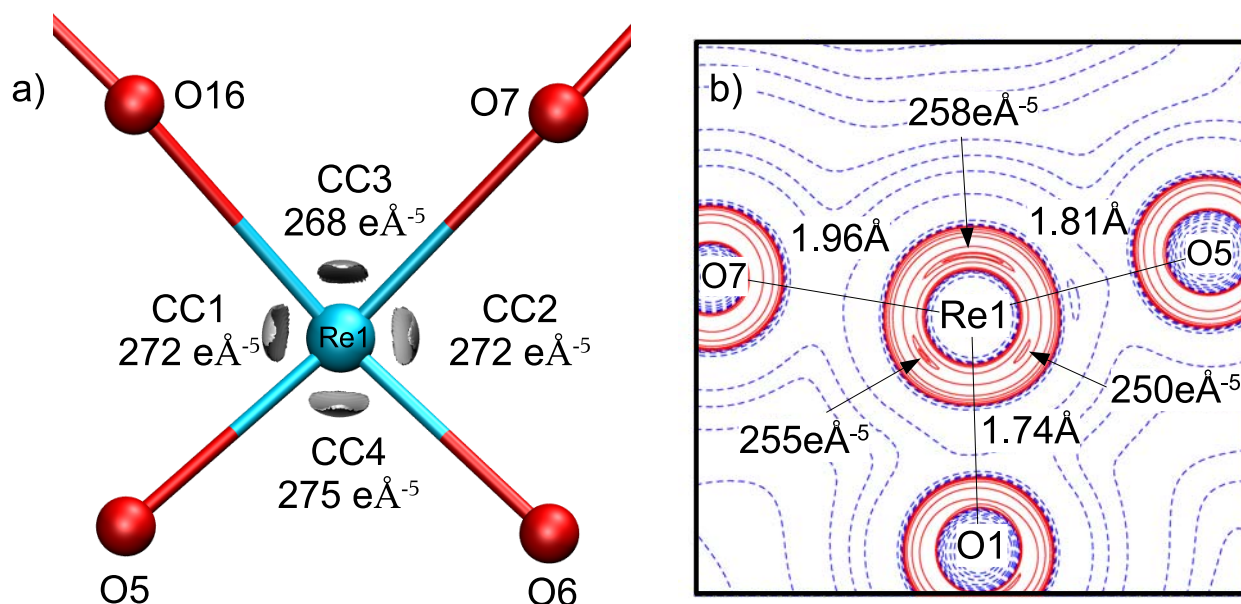


Abbildung 59: a) Isokonturoberfläche von $L(\mathbf{r})=260\text{e}\text{\AA}^{-5}$; b) zweidimensionale Isokonturliniendarstellung von $L(\mathbf{r})$ an Re1 in **23**. Die Konturwerte entsprechen $\pm 2.0 \times 10^n$, $\pm 4.0 \times 10^n$, $\pm 8.0 \times 10^n$ eÅ⁻⁵ mit $n=0, \pm 3, \pm 2, \pm 1$. Zusätzliche Konturen bei +250 und +255 eÅ⁻⁵.

Die Unterschiede zwischen den Werten von $L(\mathbf{r})$ der LICC(O) und den CC1-4 (259 bzw. 272 eÅ⁻⁵) sind in Modell **23** kleiner als in **18** (269 bzw. 290 eÅ⁻⁵). Dies liefert einen Hinweis auf eine weitgehende Delokalisierung der durch die Demethylierung zusätzlich eingebrachten Elektronen in **23**. In **18** ist das (pro asymmetrischer Einheit) zusätzliche Elektron nahezu vollständig am zentralen Rheniumatom lokalisiert, wie die Spindichte von 0.74 für dieses Atom zeigt.[†] Vergleicht man dies mit dem in Modell **23** für das Atom Re1 gefundenen Wert von 0.18, so zeigt sich, dass das ungepaarte Elektron hier zu einem wesentlich geringeren Anteil an diesem Atom lokalisiert ist. Die Abspaltung einer Methylgruppe führt demnach weniger zur Ausbildung lokalisierter Re d^1 -Zentren, vielmehr sind die zusätzlichen Elektronen im System delokalisiert und besetzen als itinerante Elektronen das Leitungsband. Diese Delokalisierung der zusätzlichen d -Elektronen in *poly*-MTO lässt sich offensichtlich mit den jeweils auftretenden lokalen Ladungskonzentrationen korrelieren.

[†] Die vier äquatorialen Sauerstoffatome um das zentrale Rheniumatom liefern jeweils einen Beitrag von 0.05 zur Spindichte.

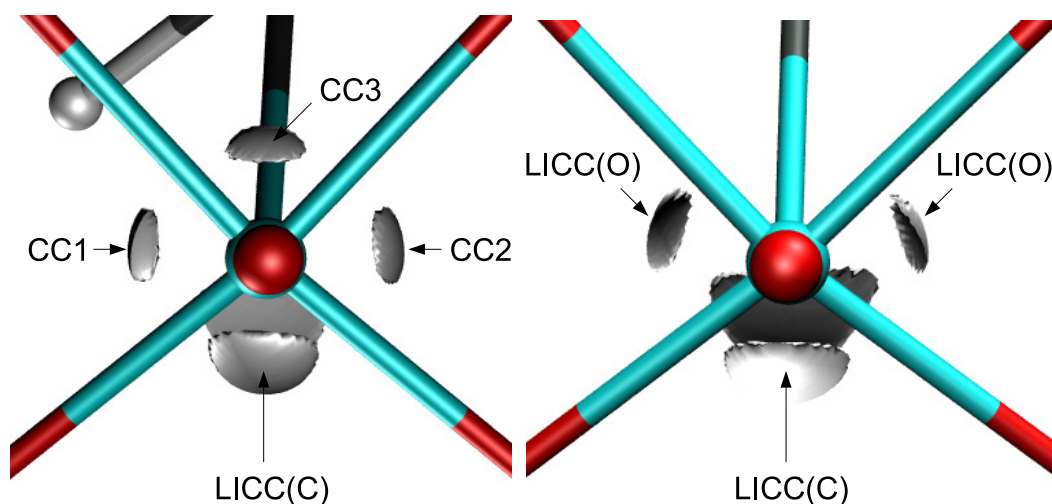


Abbildung 60: Isokonturoberflächen mit $L(\mathbf{r})=263\text{e}\text{\AA}^{-5}$ an Re3 in Modell 23 (links) und in Modell 24 (rechts).

Da die Lokalisierung des Elektrons an einem Rheniumatom mit der Besetzung eines d_{xy} -artigen Orbitals und dem Auftreten der zusätzlichen Ladungskonzentrationen zwischen den Bindungsachsen verknüpft ist, sollte sich in Modell 23 für die Atome Re2-4 ein entsprechendes Polarisationsmuster finden. Abb. 60a zeigt dazu exemplarisch eine Isokonturoberflächendarstellung von $L(\mathbf{r})$ an Re3 in 23 im Vergleich zu 24. Neben den deutlich ausgeprägten LICC(C/O) treten auch hier drei zusätzliche CC 1-3 auf, deren Lage mit den an Re1 auftretenden CC 1-4 übereinstimmt. Die vierte Ladungskonzentration CC4 ist an Re3 nicht getrennt zu beobachten, da sie einen Sattelpunkt zwischen den beiden stärkeren LICC(O) bzw. LICC(C) bildet. Die mittlere Größe der CC1-3 ($271\text{e}\text{\AA}^{-5}$) ist dem an Re1 gefundenen Wert ($272\text{e}\text{\AA}^{-5}$) sehr ähnlich. Das gefundene Polarisationsmuster und die Größe der lokalen Ladungskonzentrationen weisen auf einen ähnlich großen Lokalisierungsanteil des d^1 -Elektrons an Re3 wie an Re1 hin. Dies wird durch die Spindichte von 0.11 (Re1 0.18) bestätigt. Die Atome Re2 und Re4 zeigen das gleiche Polarisationsmuster wie es für Re3 gefunden wird, die Spindichte beträgt hier 0.16 für Re2 und 0.17 für Re4. Das ungepaarte Elektron ist demnach nahezu zu gleichen Teilen über die vier Rheniumatome delokalisiert und nicht in einem einzelnen Re (+6) Zentrum lokalisiert.

	CC1	CC2	CC3	CC4	Spindichte
Re1	272	272	268	275	0.18
Re2	270	273	270	*	0.16
Re3	271	272	269	*	0.11
Re4	270	274	270	*	0.17

Tabelle 18: Größe der Ladungskonzentrationen in Modell **23**.

* Die Werte konnten nicht bestimmt werden, da sich die CC4 als Sattelpunkt zwischen den beiden LICC(C) und LICC(O) anhand der grafischen Auswertung nicht exakt lokalisieren lässt.

An dieser Stelle ergibt sich demzufolge ein Hinweis auf einen Zusammenhang zwischen den beobachteten Ladungskonzentrationen als Signatur von Elektronenlokalisierung und der für **15** bzw. **16** gefundenen elektrischen Leitfähigkeit als Maß für die Elektronendelokalisation. Um dies genauer zu untersuchen, wurde die Bandstruktur von *poly*-MTO analysiert. Für diese Bandstrukturrechnungen wurde ein von **23** abgeleitetes, dreidimensionales Strukturmodell **23a** mit einer auf den Röntgenstrukturdaten von *poly*-MTO basierenden, innenzentrierte Zelle verwendet ($a = b = 7.58 \text{ \AA}$, $c = 8.56 \text{ \AA}$). Die Stapelung der Schichten von **23** erfolgte dabei in einem Abstand von 6.68 \AA , was dem Schichtabstand des in Kap. 6.4 diskutierten Röntgenstrukturmodells (ohne die zusätzlichen Wassermoleküle des wässrig hergestellten *poly*-MTO) entspricht. Die Rechnungen wurden von V. Eyert am Lehrstuhl Theoretische Physik II mittels des ASW-Programmpakets unter Verwendung der LDA-Parametrisierung von Vosko, Wilk und Nusair durchgeführt [119,120].

In Abb. 61 ist die Bandstruktur von Modell **23a** im Bereich von $E_F +6 / -12 \text{ eV}$ dargestellt. Man erkennt ein Band mit einer Dispersion von ca. 1 eV , dass die Fermikante schneidet und demnach für den elektrischen Transport verantwortlich ist. Für eine weitergehende Interpretation zeigt Abb. 62 einen Ausschnitt aus der Bandstruktur in einem Energiebereich von $E_F +2 / -2 \text{ eV}$ zusammen mit den partiellen Beiträgen der Re(5d)-, O(2p)-, C(2sp)- und H(1s)-Orbitale zur

Zustandsdichte im gleichen Energieintervall. Man erkennt, dass das Leitungsband hauptsächlich Beiträge der Re $5d_{xy}$ - und Sauerstoff $2p$ -Orbitale aufweist. Dies bestätigt die Erwartung, dass die Leitung des Polymers entlang der $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Schichten erfolgt. Gleichzeitig belegt die geringe Dispersion der Bänder entlang des in der 1. Brillouin-Zone (BZ) senkrecht zu den Schichten verlaufenden Pfades $\Gamma \rightarrow A$, dass die Wechselwirkung zwischen den Schichten des dreidimensionalen Modells **23a** gering ist.

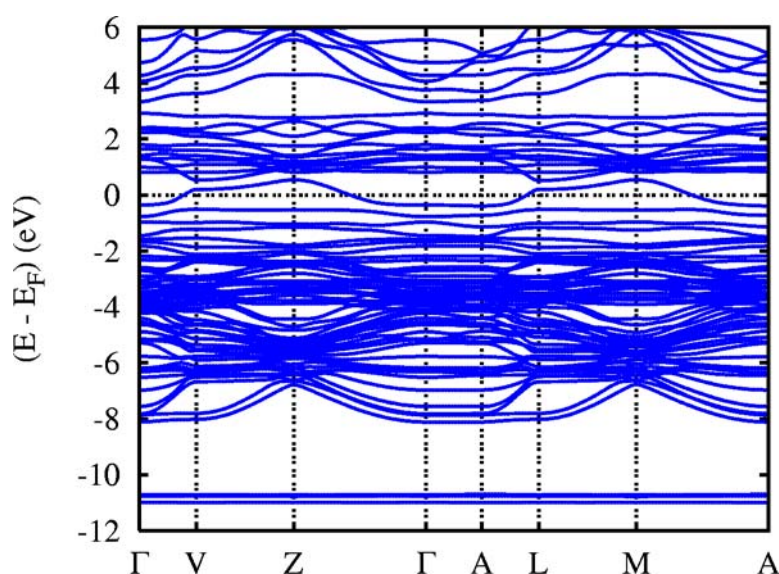


Abbildung 61: Bandstruktur von **23a** entlang einiger ausgezeichneten Richtungen in der 1. BZ im Energieintervall $E_F + 6 / -12$ eV.

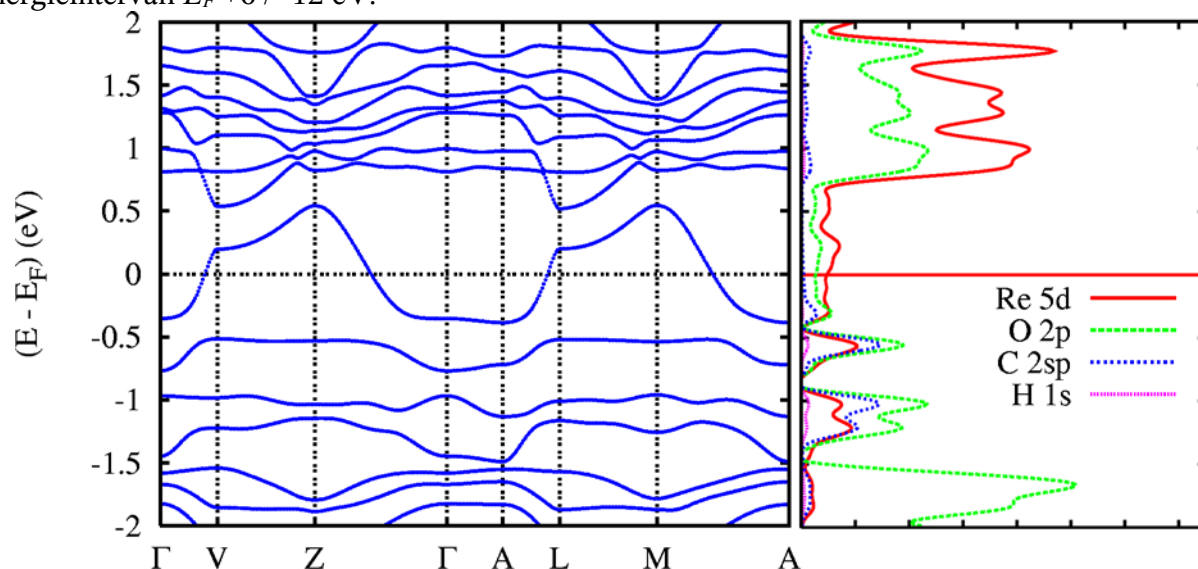


Abbildung 62: Bandstruktur entlang einiger ausgezeichneten Richtungen in der 1. BZ (links) und partielle DOS von **23a** im Energieintervall $E_F \pm 2$ eV (rechts).

Die an der Re-C-Bindung beteiligten Re $5d_{z^2}$ - und C $2sp$ -Orbitale erscheinen als Maxima in der DOS bei ca. -0.6 und -1.1 eV. Dabei spaltet das Maximum bei -1.1 eV deutlich sichtbar in zwei Anteile auf. Diese bindenden Kristallorbitale bilden die Valenzbänder unterhalb der Fermikante und befinden sich damit energetisch über den Kristallorbitalen, die durch Kombination der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs gebildet werden und sich für ein Maximum in der DOS bei ca. -1.75 eV verantwortlich zeichnen. Die oberhalb des Leitungsbandes liegenden Bänder weisen hauptsächlich Re $5d$ und O $2p$ Charakter, sowie eine deutlich geringere Dispersion als das Leitungsband auf. Analysiert man die d -Beiträge der Rheniumatome genauer (siehe Abb. 63 a-d), so erkennt man, dass das Band an der Fermikante aus den Re d_{xy} -Orbitalen und den Sauerstoff $2p_x$ - bzw. $2p_y$ -Orbitalen gebildet wird.

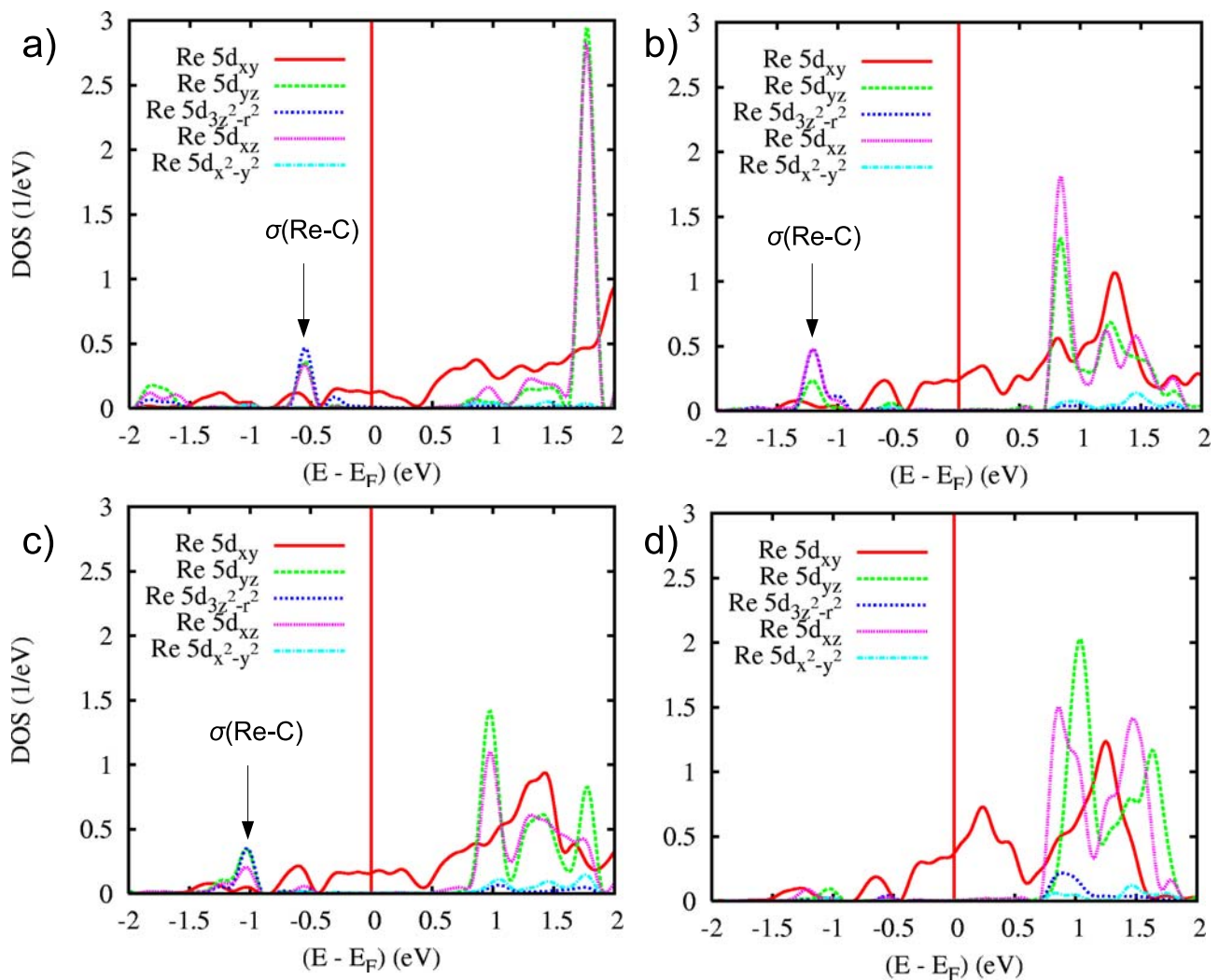


Abbildung 63: Partielle Zustandsdichten von **23a** an **a) Re1**, **b) Re2**, **c) Re3** und **d) Re4** im Energieintervall $E_F \pm 2$ eV.

Die Anteile der d_{xy} AOs der einzelnen Rheniumatome Re1 bis 4 zur Zustandsdichte an der Fermikante sind dabei unterschiedlich: die Beiträge des demethylierten Re1 sind größer als die von Re2 bis 4. Zudem wird in Abb. 63 die unterschiedliche energetische Lage der jeweiligen Re-C-bindenden Kristallorbitale verdeutlicht. Das in Abb. 62 bei ca. -0.6 eV auftretende Maximum ist der lokalisierten $\sigma(\text{Re-C})$ -Bindung an Re2 zuzuordnen. Das Doppelmaximum bei ca. -1.1 eV zerfällt in die jeweiligen Anteile der Re-C-Bindung an den Rheniumatomen 3 und 4. Die Re-C-Bindungen weisen demnach energetische Unterschiede auf, so dass auch die drei Methylgruppen in **23a** nicht äquivalent sind. Diese Beobachtung aus den Bandstrukturechnungen deckt sich mit Festkörper-NMR Studien, in denen ebenfalls mehrere Signale für die Kohlenstoffatome der Methylgruppen gefunden werden [121].

Abb. 63 lässt zusätzlich eine detaillierte Diskussion über die Natur der virtuellen Bänder im Energiebereich zwischen +0.5 und +2 eV und des Leitungsbandes zu. Diese Bänder werden durch die d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale der Rheniumatome aufgespannt. In einer oktaedrischen Umgebung der Re-Atome, wie sie annähernd noch für die Atome Re2 bis 4 vorliegt, entspräche dies gerade der Gruppe der nichtbindenden t_{2g} Orbitale. Die Entartung dieser Bänder ist zwar formal durch die Verzerrungen der Koordinationsumgebung der Rheniumatome aufgehoben. Die aus den d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} Rhenium AOs gebildeten virtuellen Bänder liegen aber dennoch in einem schmalen Energieintervall, was die Bezeichnung als t_{2g} -Kristallorbitale weiterhin rechtfertigt. Durch den π -Donor Beitrag der Sauerstoffatome werden diese - im Falle reiner σ -Liganden nichtbindenden Orbitale - in eine bindende und einen antibindende Kombination aufgespalten (siehe Abb. 64).

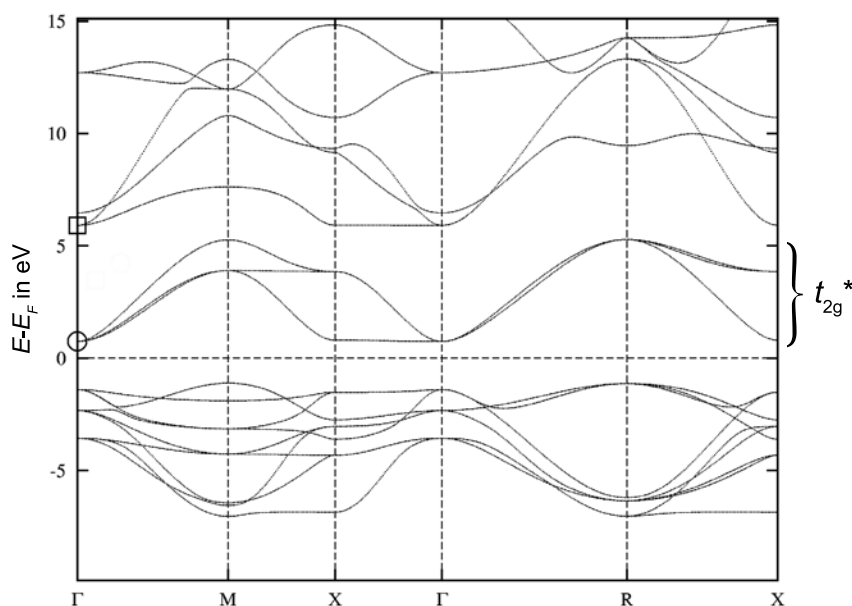


Abbildung 65: Bandstruktur von kubischem WO_3 (Raumgruppe $Pm\bar{3}m$) entlang einiger ausgezeichneten Richtungen in der 1. BZ im Energieintervall $E_F + 15/-10$ eV. Die Entartungen der t_{2g}^* bzw. der e_g^* -Bänder am Γ -Punkt sind durch einen Kreis bzw. ein Rechteck markiert.

In der tetragonalen α -Phase wird diese Entartung aufgehoben, so dass zwei der t_{2g} -Bänder (d_{xz} , d_{yz}) energetisch stabilisiert und die entsprechenden t_{2g}^* -Bänder destabilisiert werden.

Die Triebkraft der Verzerrung ergibt sich aus der Analyse der an den W-O-Bindungen beteiligten Orbitalen am Γ -Punkt: In der kubischen Hochtemperaturmodifikation [123] kann sich aus Symmetriegründen keine bindende $\pi(\text{Re-O})$ -Wechselwirkung zwischen den W $5d_{yz}$ - und den O $2p_y$ -Orbitalen ausbilden (siehe Abb. 66). Die Verkürzung einer W-O-Bindung beim Übergang zur tetragonalen α -Phase führt nun zu einer bindenden Überlappung wie sie in Abb. 66 auf der rechten Seite dargestellt ist. Dabei bewegen sich zwei Wolframatome aus den WO_6 Oktaederzentren jeweils gegenläufig auf die entlang der kristallographischen c -Achse angeordneten, apikalen Sauerstoffatome zu. Die an der so gebildeten W=O-Bindung beteiligten d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale werden stärker bindend, die zugehörigen, oberhalb der Fermikante liegenden, antibindenden t_{2g}^* -Orbitale werden energetisch destabilisiert. Von dieser Veränderung ist das dazu senkrecht stehende d_{xy} -Orbital nicht betroffen, so dass die Entartung der ehemaligen t_{2g} -

Orbitale aufgehoben wird. Die tetragonale α -Phase des WO_3 zeigt ein zu **23** analoges Strukturmotiv – mit dem Unterschied, dass in *poly*-MTO die Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerks durch die stark kovalent gebundene Methylgruppe verhindert wird. In WO_3 bleibt die 3D Struktur durch die geschwächten, den kurzen $\text{W}=\text{O}$ -Bindungen gegenüberliegenden, dativen $\text{W}\cdots\text{O}$ -Bindungen in Takt.

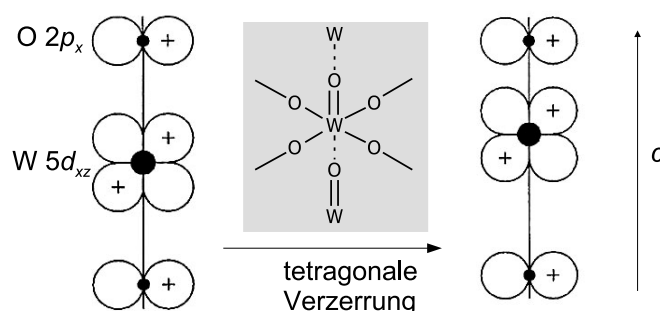


Abbildung 66: Schematische Darstellung der $\text{W } 5d_{xz}$ und $\text{O } 2p_x$ Wechselwirkung bei der Verzerrung des kubischen Gitters in WO_3 .

Anhand der gleichen Argumentation kann erklärt werden, warum das demethylierte Rheniumatom in Modell **23** den größten Beitrag zum Leitungsband liefert. An Re1 liegt nicht die verzerrt oktaedrische sondern viel mehr eine quadratisch pyramidale Koordinationsgeometrie vor. Wie Abb. 63d zeigt, werden auch hier durch den starken π -Donor Beitrag der entlang der z -Achse ausgerichteten Oxogruppe die antibindenden d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale so weit destabilisiert, dass sie oberhalb des d_{xy} -Orbitals in einem Energieintervall zwischen $E_F + 0.75$ und 1.75 eV liegen. Die π -Donor Wirkung der vier innerhalb der $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Ebene liegenden Sauerstoff-Liganden hingegen ist durch die verglichen mit Re2 bis 4 stärkere Auslenkung des Re1 Atoms aus der idealen $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Ebene weiter verringert. Somit wird das d_{xy} -Orbital an Re1 kaum durch π -Wechselwirkungen destabilisiert und verbleibt nichtbindend in der Nähe der Fermikante. Das so gebildete einzelne Valenzband ist durch den Verlust einer Methylgruppe an Re1 und der damit verbundenen Reduktion von formal Re^{VII} zu Re^{VI} gerade halb gefüllt. Somit kann für das zweidimensionale

Polymer **23** schon mit einer – nach der Perkolationstheorie [124] – sehr geringen Zahl an Reduktionsäquivalenten eine elektrische Leitfähigkeit realisiert werden. Zusammenfassend konnte bisher in diesem Kapitel gezeigt werden, dass die anhand molekularer Modellsysteme abgeleiteten Einflüsse lokaler Ladungskonzentrationen in der Valenzschale von Übergangsmetallatomen auch in der zweidimensionalen Schichtstruktur von *poly*-MTO eine strukturbestimmende Wirkung besitzen. Anhand des Auftretens der CC konnte das aus Röntgenpulverdaten abgeleitete rudimentäre Strukturmodell von *poly*-MTO weiterentwickelt werden. Gleichzeitig hat die Diskussion der lokalen Polarisationsmuster an den Rheniumatomen einen Zusammenhang zwischen den CC und den elektrischen Transporteigenschaften des Polymers aufgezeigt. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wird im Folgenden die Struktur von **23** mit anderen, ähnlich aufgebauten Metalloxiden verglichen.

6.5.3 Vergleich der Struktur von *poly*-MTO mit anderen Übergangsmetalloxiden

Die für **16** gefundene Struktur weist abweichend von der idealisierten Startgeometrie Verzerrungen auf, die einen Vergleich mit Strukturen anderer Übergangsmetalloxide nahe legt. Die alternierende Anordnung der Methylgruppen, sowie die Verzerrungen innerhalb der $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Schichten weist überraschend Ähnlichkeiten mit dem Strukturmodell von Tungstit $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **25** auf [125].

Dessen orthorhombische Struktur (Raumgruppe *Pmnb*) leitet sich durch die Einlagerung von Wasser in das kubische WO_3 Gitter ab, wobei die dreidimensionale Vernetzung in der kristallographischen *b*-Richtung aufgebrochen wird (siehe Abb. 67). Dabei wird in den verkippten WO_6 Oktaedern des WO_3 jeweils eines der Sauerstoffatome durch ein Wassermolekül ersetzt, wodurch sich eine alternierende Anordnung der H_2O Moleküle ober- und unterhalb der $\{\text{WO}_2\}_\infty$ -Schichten ergibt.

Dieses Strukturmotiv entspricht gerade dem in Modell **23**, wenn man die Wassermoleküle durch die Methylgruppen ersetzt und die Stöchiometrie von Re:C von 1:0.75 berücksichtigt. An dieser Stelle ergibt sich also eine zunächst nicht zu erwartende strukturelle Verwandtschaft zwischen *poly*-MTO und einer Wolframbronze.

Neben der ähnlichen Koordination des Wolframs in **25** ergeben sich bei einem detaillierten Vergleich zwischen **25** und Modell **23** weit reichende Übereinstimmungen. Dazu sind in Tabelle 19 die wichtigsten Bindungslängen und -winkel gegenübergestellt, Abb. 68 zeigt eine Detailansicht der Koordinationsgeometrie von **23**, **24** und **25**.

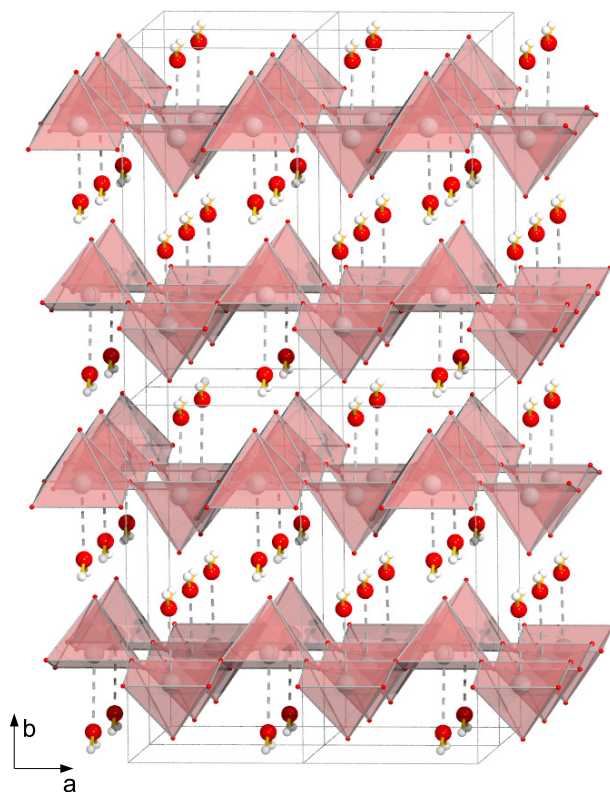


Abbildung 67: Polygonardarstellung von vier Elementarzellen des orthorhombischen Tungstit **25** (Raumgruppe *Pmnb*). An den Ecken der Polyeder befinden sich die Sauerstoffatome, im Zentrum die Wolfram-Atome. Blick entlang der negativen *c*-Achse auf die *a-b*-Ebene.

	Tungstit M=W	<i>poly</i> -MTO 23	<i>poly</i> -MTO 24
$r(\text{M-M})$	3.7234	3.79	3.88
$r(\text{M-OH}_2)$	2.3385	-	-
$r(\text{M-C})$	-	2.20	2.17
$r(\text{M=O})$	1.6884	1.735 (ReO_3) 1.771 (MeReO_3)	1.771
$r(\text{M-O})$	1.9296	2.05 (ReO_3) 1.8252 (MeReO_3)	2.18 1.78
$\angle \text{O-M-O}$	179.171	149.73	144.89

Tabelle 19: Vergleich der Strukturparameter von **23**, **24** und **25**. Bindungslängen in Å, Winkel in °.

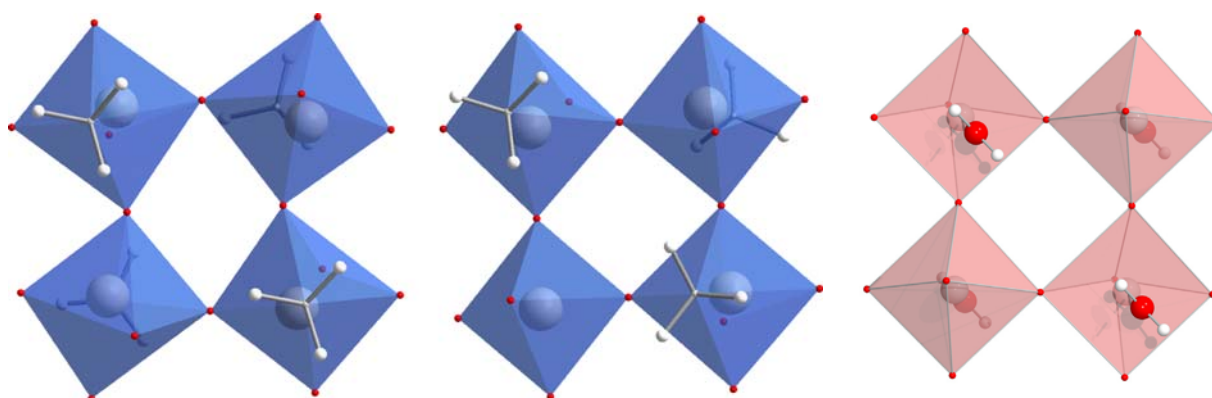


Abbildung 68: Koordinationspolyeder der Metallatome in **24** (links), **23** (mitte) und **25** (rechts).

Dieser Vergleich zeigt, dass auch in **25** unterschiedlich lange W-O-Bindungen innerhalb der $\{\text{WO}_2\}_\infty$ -Ebenen auftreten. Die Differenz zwischen den langen und kurzen Bindungen (0.10 Å) ist dabei deutlich geringer als die Differenz in den Re-O-Bindungen für die *poly*-MTO Modelle **23** und **24** (0.24 Å bzw. 0.40 Å). Die $\{\text{WO}_2\}_\infty$ -Ebenen sind also deutlich symmetrischer, die resultierenden W-W-Abstände sind aber den Re-Re-Abständen in Modell **23** sehr ähnlich (3.72 Å verglichen mit 3.79 Å). Der Winkel O-W=O liegt mit 179.17° nahe an den idealen 180°, d.h. die in

poly-MTO auftretende Abwinkelung findet hier nicht statt. Der Grund dafür liegt in der schwachen Koordination des Wassermoleküls mit einem W-O-Abstand von 2.34 Å. Diese schwache Koordination induziert jedoch keine LICC auf der gegenüberliegenden Seite des Wolframatoms, wie sie im Falle von **25** durch die Präsenz der ausgeprägt kovalenten Re-C-Bindung entsteht. Somit fehlt die Triebkraft für eine potentielle Verzerrung des O-W=O-Winkels.

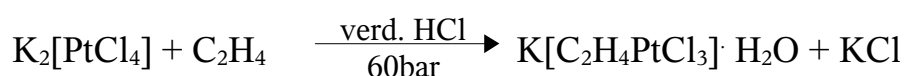
Neben den oxidischen Verbindungen des Elements Wolfram finden sich auch bei den Molybdänoxiden Schichtsysteme, die das für **23** gefundene Strukturmotiv aufweisen. Die Struktur des $[\text{MoO}_3(4,4'\text{-bpy})_{0.5}]$ (4,4'-bpy = 4,4' Bipyridin) zeigt ebenfalls eine verzerrt-oktaedrische Koordination der Molybdänatome durch vier äquatoriale Mo-O-Bindungen, eine axiale Mo=O-Bindung sowie eine lange, axiale Mo \cdots N-Koordinationsbindung [126]. Die M-O-Bindungen innerhalb der $\{\text{MoO}_2\}_\infty$ -Schichten weisen dabei wie schon in **23** zwei unterschiedliche Bindungslängen auf (1.79 bzw. 2.06 Å). An Stelle der in **23** alternierend ober- und unterhalb der Schichten angeordneten Methylgruppen findet man eine entsprechend alternierende Anordnung der 4,4'-bpy-Liganden. Der zweizählige Bipyridin-Ligand verbindet dabei zwei aufeinander folgende $\{\text{MoO}_3\}_\infty$ -Schichten, so dass diese Systeme zwar einkristallin herstellbar sind, der organische Ligand aber stark fehlgeordnet ist. Erste theoretische Untersuchungen von Helbig *et al.* an diesen Systemen zeigen ein ähnliches Polarisationsmuster in der Valenzschale der Mo-Atome, wie es für die Rheniumatome in **23** gefunden wurde [127].

7 Untersuchung der Bindungsverhältnisse in Nickel- η^2 Olefinkomplexen

In den Kap. 4, 5 und 6 wurde die Natur der in der Valenzelektronendichte von Übergangsmetallen auftretenden lokalen Konzentrationen aufgezeigt und ihr Einfluss auf die Struktur von Molekül- und Festkörperverbindungen diskutiert. Außerdem wurde auch die Veränderung des Gesamtpolarisationsmusters durch die in nicht- d^0 -Komplexen vorhandenen, ungebundenen d -Elektronen untersucht. Dabei konnte für das *poly*-MTO ein Zusammenhang zwischen dem Auftreten von CC und den elektronischen Eigenschaften des Polymers hergestellt werden. Im Folgenden werden diese Ergebnisse dazu verwendet, den Einfluss von lokalen Ladungskonzentrationen auf die Natur der Bindungsverhältnisse in Nickel- η^2 -Olefinkomplexen zu analysieren. Für solche d^{10} -Komplexe sollte das Polarisierungsmuster in der Valenzschale des Metallatoms vor allem von den vorhandenen d -Elektronen dominiert werden. Die folgende Diskussion wird zeigen, dass auch in diesem Falle die Ursache der auftretenden CC erklärt werden kann und darauf aufbauend eine detaillierte Beschreibung der Bindungsverhältnisse zwischen Metall und Olefin möglich ist.

7.1 $M-(\eta^2\text{-Ligand})$ -Komplexe

Olefine bilden eine Vielzahl von Komplexen mit Übergangsmetallen. Die erste Verbindung dieser Art, das *Zeisesche Salz* $K[C_2H_4PtCl_3] \cdot H_2O$, wurde bereits 1827 von W.C. Zeise durch Kochen von $PtCl_4$ in Ethanol hergestellt [128]. Die erste Darstellung aus Ethylen selbst gelang Birnbaum 1868 [129]:



Heute kennt man von fast jedem Übergangsmetall eine Vielzahl von Olefinkomplexen [128]. Diese Verbindungen spielen eine zentrale Rolle in

Reaktionen, die durch Übergangsmetallverbindungen katalysiert werden, z.B. Hydrierungen, Oligomerisierungen, Polymerisationen, Cyclisierungen, Hydroformylierungen, Isomerisierungen und Oxidationen. Darunter sind viele großtechnisch wichtige Reaktionen wie z.B. die Olefinoxidation im Wacker-Verfahren oder die Ziegler-Natta Polymerisation [130].

Nickel als Katalysatormetall wird dabei z.B. bei der von Reppe entdeckten Alkintrimerisierung eingesetzt, in der Acetylen mit 70% Ausbeute zu Cyclooctatetraen umgesetzt wird. Eine der ersten metallorganischen Reaktionen, die in einer sorgfältigen mechanistischen Studie untersucht wurden, war die Cyclotrimerisierung von Butadien zu Cyclododecatrien, welche durch Bis(η^3 -allyl)nickel katalysiert wird. Großtechnisch läuft diese Reaktion heute titankatalysiert ($\text{TiCl}_4 + \text{R}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$) im 10.000 Jahrestonnenmaßstab ab, um 1,5,9-Cyclooctadecatrien zu gewinnen, aus dem sich ein Polyamid-Baustein herstellen lässt [128].

In allen diesen Prozessen treten als Zwischenzustände η^2 -Olefinkomplexe auf, die eine Aktivierung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung bewirken. Daher sind die Bindungsverhältnisse in diesen Systemen sowohl von großem akademischen aber auch wirtschaftlichem Interesse. Das heute gültige Standardmodell zur Beschreibung solcher Komplexbindungen lieferten Dewar, Chatt und Duncanson [23,24].

7.2 Das Dewar-Chatt-Duncanson-Modell

Erste Hinweise auf die Art der Bindung eines Olefins an ein Metallzentrum liefert die veränderte Geometrie des Olefin-Liganden. Bei der Koordination verlängert sich der C-C-Abstand signifikant, z.B. von 1.34 Å im freien Ethylen auf 1.43 Å im $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$ **26**, d.h. die Doppelbindung wird durch die Koordination an das Metallzentrum geschwächt. Gleichzeitig verliert der Ligand seine Planarität, die Doppelbindungssubstituenten bewegen sich aus der Alken-Ebene in Richtung der metallabgewandten Seite. D.h. der Interplanarwinkel θ_{et} zwischen der C-C-Bindung

und der CX_2 -Ebene wird von 0° verschieden. Im Modellsystem $Ni(PH_3)_2(C_2H_4)$ **26** beträgt θ_{et} etwa 25° [131]. Eine Erklärung dieser Beobachtungen und ein Modell für die Bindungsverhältnisse in Komplexen mit η^2 -Alken-Liganden lieferten Dewar, Chatt und Duncanson [23,24].

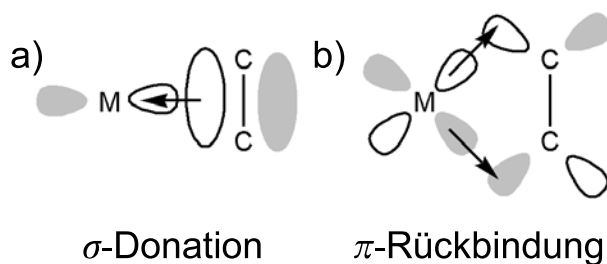


Abbildung 69: Bindungsanteile der Metall-Olefin-Bindung nach dem DCD-Modell.

Nach dem sog. Dewar-Chatt-Duncanson Modell (DCD-Modell) besteht die Bindung zum einen aus einer Zweielektronen-Donation des besetzten, bindenden π -Orbitals des Liganden in ein unbesetztes d -Orbital geeigneter Symmetrie am Metallzentrum (siehe Abb. 69a). Diese als $L \rightarrow M$ σ -Hinbindung („Dreizentren-Zweielektronen-Bindung“, $3e2z$ -Bindung; L = Ligand, M = Metall) bezeichnete Wechselwirkung wird durch einen zweiten Bindungsanteil verstärkt. Durch die Überlappung eines besetzten d -Orbitals geeigneter Symmetrie am Metallzentrum mit dem π^* -Orbital des Olefins entsteht eine sog. $L \leftarrow M$ π -Rückbindung (siehe Abb. 69b). Diese beiden Bindungsanteile sind wegen des Elektroneutralitätsprinzips nicht unabhängig voneinander. Vielmehr verstärkt sich synergetisch durch das Anwachsen eines Bindungsanteils auch gleichzeitig die andere Bindungskomponente. Dabei schwächt vor allem die π -Rückbindung die C-C-Bindung des Olefins. Mit steigendem Elektronenfluss vom Metall zum Liganden geht der Alkenkomplex unter Verlängerung der C-C-Bindung und Verkleinerung des Interplanarwinkels θ_{et} in einen Metallacyclopropan-Komplex über. Damit einher geht die Umhybridisierung der olefinischen Kohlenstoffatome von einem sp^2 zu einem sp^3 Hybrid, d.h. einer verzerrt-tetraedrischen Anordnung des C-CH₂ Fragments. Dieses Verhalten wird

durch die *Bent'sche* Regel beschrieben, die besagt, dass mit zunehmender Elektronegativität der Substituenten X die Neigung des CX₂ Fragments zur Ausbildung von Hybriden mit höherem p-Anteil zunimmt [132]. Ein einfaches Beispiel für diese Regel ist die planare Geometrie des $\cdot\text{CH}_3$ -Radikals gegenüber der pyramidalen Struktur des $\cdot\text{CF}_3$ -Radikals.

Die Art der an diesen Bindungen beteiligten Orbitale lässt sich aus einem MO-Diagramm des ML₂ Fragments und des Liganden ableiten, als Beispiel dient hier das Modellsystem **26**. Das Ni(PH₃)₂ Fragment besitzt in freier Form aufgrund der sterischen Abstoßung der Liganden eine lineare Struktur. Durch die Koordination des Ethylen-Liganden wird der P-Ni-P-Winkel auf 115.2° verkleinert, wobei eine quadratisch planare Koordination des Ni-Zentralatoms erfolgt. Das qualitative MO Diagramm des freien Ni(PH₃)₂ Fragments **32** mit C_{2v}-Symmetrie (ohne Olefin-Ligand aber in der entsprechenden Geometrie fixiert) ist schematisch in Abb. 70 gezeigt. Hieraus lässt sich ableiten, welche Orbitale mit dem Olefin-Liganden in Wechselwirkung treten können: Für die L → M Hinbindung ist dies das LUMO (a₁ Symmetrie), welches mit dem bindenden π -Orbital des Olefins konstruktiv überlappen kann. Für die Rückbindung L ← M steht das HOMO zur Verfügung (b₂ Symmetrie), welches mit dem antibindenden π^* -Orbital des Liganden wechselwirken kann. Die Stärker der σ -Hin- und π -Rückbindung hängt dabei in Systemen [L_nM(X₂C=CX₂)] von drei Faktoren ab: (i) Von der Art des Metallzentrums, (ii) vom Liganden L und (iii) den Substituenten X. Elektronenabziehende Liganden L am Metallzentrum (z.B. CO) stärken die σ -Hinbindung des Olefins und schwächen die π -Rückbindung relativ zu Elektronen liefernden Liganden wie Cp⁻. Elektronenabziehende Substituenten am Olefin (z.B. F) bewirken dagegen eine Schwächung der σ -Hinbindung und Verstärkung der π -Rückbindung zwischen Metall und Olefin. Da der C-C-Abstand insbesondere auf die Stärke der π -Rückbindung anspricht, ist z.B. der C-C-Abstand in Olefinkomplexen des C₂H₄ kürzer als in Komplexen des C₂F₄ (1.35 gegenüber 1.40 Å). Gleichzeitig ist der Interplanarwinkel θ_{et} im Falle des C₂F₄ größer.

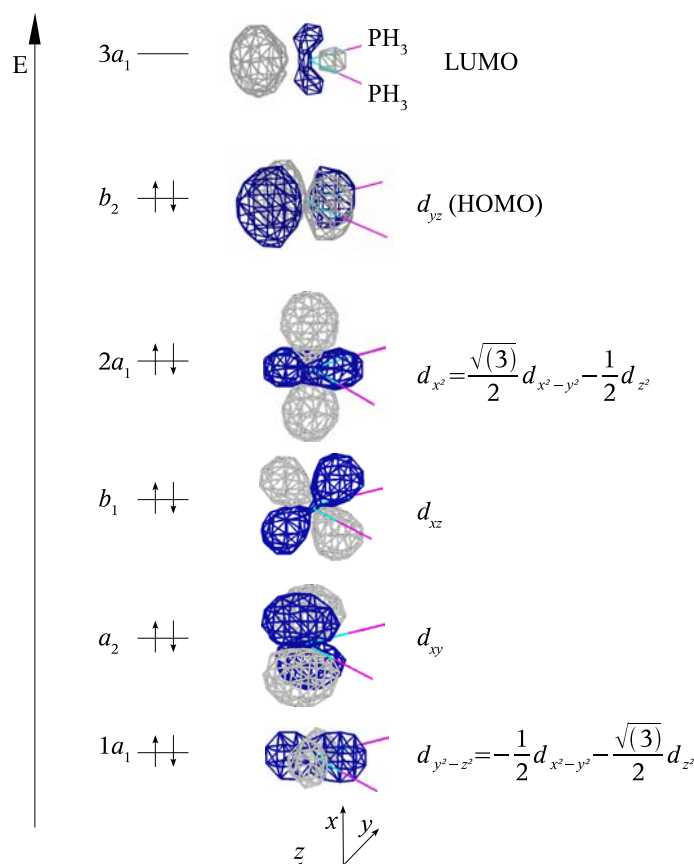


Abbildung 70: Qualitatives MO-Diagramm eines hypothetischen $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2$ -Fragments mit C_{2v} -Symmetrie, fixiert in der Geometrie von **26** (Winkel P-Ni-P 115.2°).

Die Bindungsverhältnisse in η^2 -Olefinkomplexen können demzufolge stark variieren und reichen von ionischen Verbindungen wie dem $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ **27** zu metallacyclischen Spezies wie dem $\text{Cl}_4\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)$ **28**. Zwischen diesen Systemen liegen solche, in denen wie bei $(\text{CO})_5\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)$ **29** σ -Hin- und π -Rückbindungsanteile auftreten [25]. In der Literatur findet man topologische Analysen der theoretischen Ladungsdichte von diesen drei Systemen [133,134,135,136,137]. Die Ergebnisse dieser Studien lassen nach Macchi *et al.* [25] eine Klassifizierung gemäß des Bindungspfadverlaufes innerhalb des M- η^2 -L Fragments zu: In **27** finden Frenking *et al.* neben dem BCP zwischen den olefinischen Kohlenstoffatomen nur einen BCP zwischen dem Olefin-Liganden und dem Metallzentrum. Damit ergibt sich ein T-förmiger Bindungspfadverlauf.

In **29** finden sich dagegen zwei M-C-BCPs, die Bindungspfade verlaufen dabei endozyklisch. In **28** ist der Bindungspfadverlauf bis auf die Valenzregion der olefinischen Kohlenstoffatome linear und man findet zwei ausgeprägte σ -Bindungen. In einer ähnlichen Studie durch Macchi *et al.* an $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ **31** wurde ebenfalls die Topologie der totalen Elektronendichte mittels der AIM Methode analysiert und der Verlauf des Ni-C-Bindungspfad zur Charakterisierung der Metall-Olefin-Bindung herangezogen [25]. Die Autoren fanden einen endozyklischen Verlauf der Ni-C-Bindungspfade, was für eine erhöhte Ladungsdichte innerhalb des M-C-C-Dreirings schließen lässt. Die deutliche Separation der Ni-C-bindungskritischen Punkte wurde von den Autoren auf den Einfluss der π -Rückbindung zurückgeführt. Im Folgenden wird sich aber zeigen, dass die reine Interpretation der komplexen Bindungspfadverläufe durch das Auftreten von Ladungskonzentrationen in der Valenzelektronendichte sowohl der olefinischen Kohlenstoffatome als auch des Metallzentrums erheblich verkompliziert wird. Außerdem belegen theoretische Studien, dass die einfache Interpretation der Bindungsverhältnisse basierend auf lediglich zwei beteiligten Molekülorbitalen in manchen Fällen zu stark vereinfacht ist. Eine theoretische Untersuchung von $[\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\text{PH}_3)_2]$ durch Frenking *et al.* hat z.B. gezeigt, dass hier die Rückbindung des Metallzentrums komplexerer Natur ist [138]. Es wurden insgesamt vier Orbitale gefunden, die am Ladungstransfer vom Metall zum Liganden beteiligt sind. Um die Bindungssituation in Übergangsmetallolefinkomplexen näher zu untersuchen wurde daher eine experimentelle und theoretische Ladungsdichtestudie an $[\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{dbpe}]$ **30** (dbpe = di-tert-butylphosphan) durchgeführt (siehe Abb. 71 und Tab. 20).

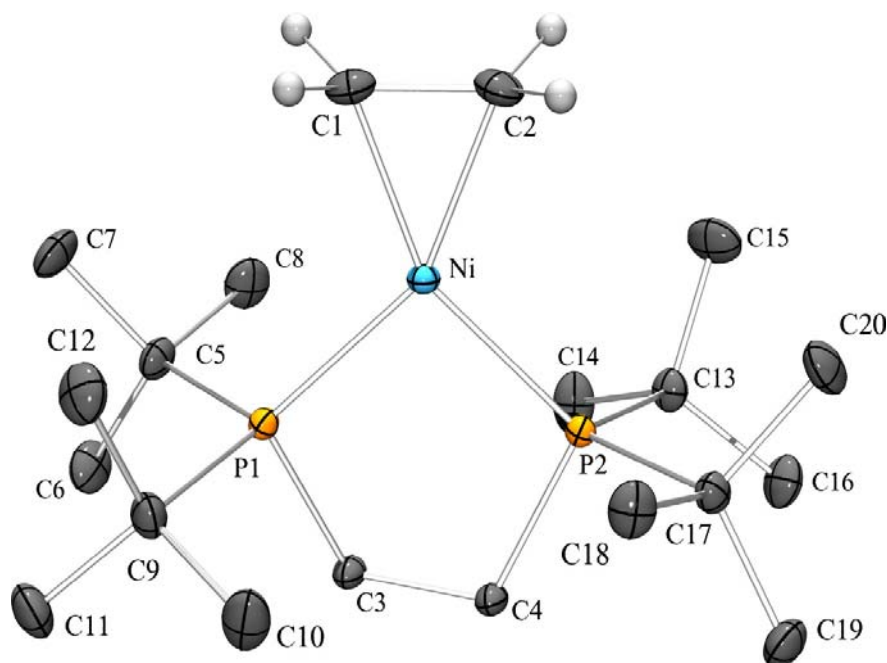


Abbildung 71: ORTEP-Darstellung der Struktur von **30** wie sie aus hochaufgelösten Röntgenstrukturdaten bei 110 K erhalten wurde (50% Ellipsoide).

Bindung	Methode	Abstand	$\rho(\mathbf{r})$	$L(\mathbf{r})$	Elliptizität ε
C1 – C2	Experiment	1.4169(11)	2.107	-20.875	0.25
	Theorie	1.4221	1.918	-16.547	0.27
Ni – C1	Experiment	1.9707(8)	0.671	8.393	1.03
	Theorie	1.9623	0.723	5.934	0.87
Ni – C2	Experiment	1.9716(7)	0.670	8.392	1.05
	Theorie	1.9623	0.723	5.934	0.87
Ni – P1	Experiment	2.1658(2)	0.717	2.877	0.09
	Theorie	2.2095	0.608	4.386	0.05
Ni – P2	Experiment	2.1682(3)	0.714	2.917	0.09
	Theorie	2.2095	0.608	4.386	0.05
P1 – C3	Experiment	1.8669(7)	0.875	1.310	0.08
	Theorie	1.8901	1.010	-6.277	0.10
P2 – C4	Experiment	1.8672(6)	0.876	1.377	0.08
	Theorie	1.8901	1.010	-6.277	0.10
C3-C4	Experiment	1.5452(8)	1.485	-7.925	0.03
	Theorie	1.5447	1.547	-11.238	0.01

Tabelle 20: Vergleich ausgewählter Bindungslängen und topologischen Parameter von **30** wie sie aus einer Multipolverfeinerung der experimentellen Elektronendichte sowie aus DFT-Rechnungen unter Verwendung der B3LYP/6-311G(d)-Näherung erhalten wurden. Bindungslängen in Å, $\rho(\mathbf{r})$ in eÅ^{-3} , $L(\mathbf{r})$ in eÅ^{-5} .

7.3 Ladungsdichtestudie an $Ni(\eta^2-C_2H_4)dbpe$

Abb. 72 zeigt $L(\mathbf{r})$ der totalen experimentellen und theoretischen Elektronendichte sowie den Verlauf der Bindungspfade in der C_2H_4 -Ni- P_2 -Ebene von **30**. Der Verlauf der Bindungspfade ist dabei in beiden Fällen komplexer als es für **31** gefunden wurde. Die Krümmung ändert sich ausgehend vom Metallatom von endo- zu exozyklisch und schließlich wieder zu endozyklisch, wodurch sich zwei Wendepunkte ergeben. Dieser Effekt ist dabei im Experiment deutlich schwächer ausgeprägt als in der theoretisch bestimmten Elektronendichte.

Um den allgemein sehr flachen Bereich der Elektronendichte zwischen Metallatom und Ligand ausreichend genau zu beschreiben, ist ein höchst flexibles Multipolmodell sowohl für das Nickel Atom als auch für die Kohlenstoffatome des Olefin-Liganden nötig. Wie sensibel der Verlauf der Bindungspfade dabei auf kleine Änderungen des experimentellen Multipolmodells reagiert, zeigt sich in einer ersten Multipolverfeinerung der experimentellen Daten ohne die Verwendung von radialen Skalierungsparametern κ'' für die asphärischen Valenzanteile der Elektronendichte. Hierbei kann der komplexe Bindungspfadverlauf, wie er von den Rechnungen vorhergesagt wird, nicht reproduziert werden. Erst bei Verfeinerung dieser zusätzlichen Parameter zusammen mit einem hochflexiblen Hexadecapolmodell sowohl an Ni als auch an C können die Details im Bindungspfadverlauf beschrieben werden.

Wie wenig die Elektronendichte im Bindungsbereich zwischen Metallatom und Ligand moduliert ist, zeigt sich auch an den topologischen Werten der Elektronendichte an den BCPs bzw. dem RCP. So findet man am RCP einen Wert von $\rho(\mathbf{r})=0.65[0.68] \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ (theoretische Werte in Klammern) und an den BCPs von $\rho(\mathbf{r})=0.67[0.72] \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

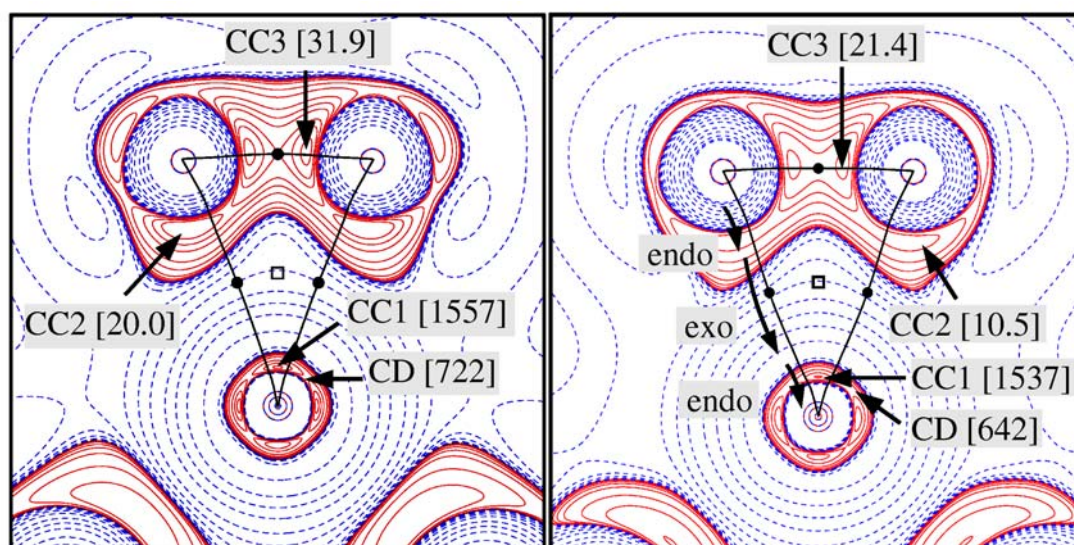


Abbildung 72: Isokonturliniendarstellung von $L(\mathbf{r})$ der experimentellen (links) und theoretischen Elektronendichte (rechts) von **30** in der NiC1C2-Ebene. Die Konturwerte entsprechen $0.001, \pm 2.0 \times 10^n, \pm 4.0 \times 10^n, \pm 8.0 \times 10^n \text{ eÅ}^{-5}$ mit $n = 0, 3, \pm 2, \pm 1$, sowie zusätzlichen Konturen bei 11.5, 15.0, 1200 und 1500 eÅ^{-5} . BCPs und RCPs sind als geschlossene Kreise bzw. offene Quadrate, der Verlauf der Bindungspfade als schwarze Linien eingezeichnet. Pfeile markieren die Positionen der CC1-3.

Um nun eine Erklärung für den komplexen Bindungspfadverlauf zu finden, wurde zunächst eine topologische Analyse der entsprechend dem DCD-Modell an der Bindung beteiligten Molekülorbitale durchgeführt. Als ein Modellsystem für diese Untersuchung bietet sich $(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Ni}(\text{PH}_3)_2$ **26** an, da es zum einen relativ einfach aufgebaut ist und zum anderen das 14-Elektronenfragment $[\text{Ni}(\text{PH}_3)_2]$ weder besonders Lewis-acide noch -basisch ist. Die Ergebnisse einer Geometrieoptimierung mit B3LYP/6-311G(d)-Näherung sind Tabelle 21 zu entnehmen, zusammen mit theoretischen DFT-Vergleichswerten aus der Literatur sowie experimentellen Ergebnissen für das analoge Triphenylphosphan-System $(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2$ **28a** [139].

Methode	$r(\text{C-C})$	$r(\text{Ni-C})$	$\angle \text{P-Ni-P}$	$\angle \text{C-Ni-C}$
26 B3LYP/6-311G(d)	1.418	1.954	115.2	42.6
26 Relativistisch ¹³¹	1.414	1.981	109.0	41.8
28a Experiment $(\text{PPh}_3)_2$ ¹³⁹	1.43	1.99	111	42

Tabelle 21: Vergleich von theoretischen und experimentellen Strukturparametern von **26**. Bindungslängen in Å, Bindungswinkel in °.

Durch die sterisch anspruchsvolleren Phosphan-Liganden ist hier der P-Ni-P-Winkel geringfügig gegenüber den Ergebnissen der relativistischen Rechnung aufgeweitet, die Geometrie des Ni-Olefinfragments ist insgesamt aber sehr ähnlich. Abb. 73 zeigt eine Isokonturoberflächendarstellung der vier an der Ligand \rightarrow Metallbindung beteiligten MOs mit a_1 Symmetrie im Modellsystem **26**.

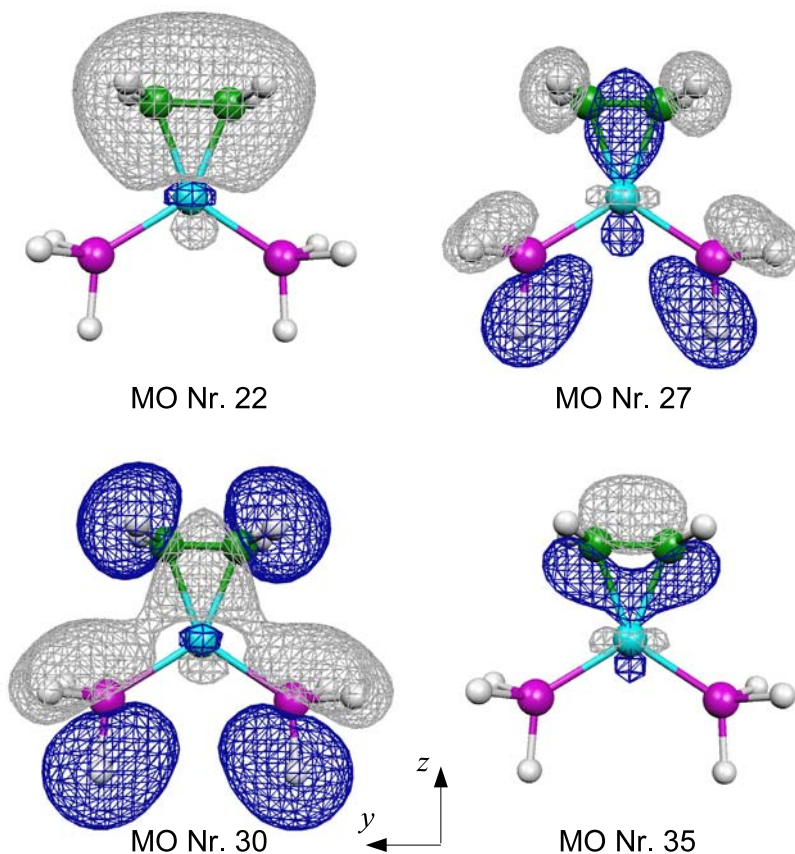


Abbildung 73: Isodichtekonturoberflächendarstellungen der vier an der σ -Bindung beteiligten MOs in **26** (MO 22 0.01 a.u., MO 27 0.04 a.u., MO 30 0.02 a.u., MO 35 0.06 a.u.).

Von diesen Molekülorbitalen ist lediglich MO Nr. 35 (HOMO-5) direkt konform mit dem Bild des DCD-Modells, da es hauptsächlich durch die Überlappung des bindenden π -Orbitals des Olefins mit einem entsprechenden d -Orbital des Metalls entsteht. Die Form des jeweils am Nickelatom beteiligten d -Orbitals spiegelt dabei in etwa die des LUMOs aus $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2$ wieder (siehe Abb. 70). Alle übrigen Orbitale zeigen eine komplexere Natur und lassen sich nicht mit dem einfachen Orbitalbild

des DCD-Modells in Einklang bringen. Dies belegt, dass eine einfache Zerlegung der Metall-Olefin Wechselwirkung in lediglich zwei beteiligte Molekülorbitale in diesem Fall nicht möglich ist. Daher wird im Folgenden untersucht, in wie weit sich der Verlauf des Nickel-Kohlenstoff-Bindungspfad es eignet, die Natur der Bindung zu beschreiben.

Abb. 74 zeigt eine Konturdarstellung von $L(\mathbf{r})$ der Elektronendichte des HOMO-5 (MO35 in Abb. 73) von **26**. Hier zeigt sich, dass der Beitrag dieses MOs in der Nähe des Nickelatoms zu einem endozyklischen Verlauf des Bindungspfad es führen würde, wohingegen in der Nähe der Kohlenstoffatome ein eher exozyklischer Verlauf zu erwarten ist. In der Tat findet man aber in der Nähe der C-Atome einen endozyklischen Verlauf (siehe oben). Addiert man nun die Beiträge aller an der Olefin-Nickel-Hinbindung beteiligten MOs aus Abb. 73 auf, so ergibt sich das in Abb. 74 rechts dargestellte Bild.

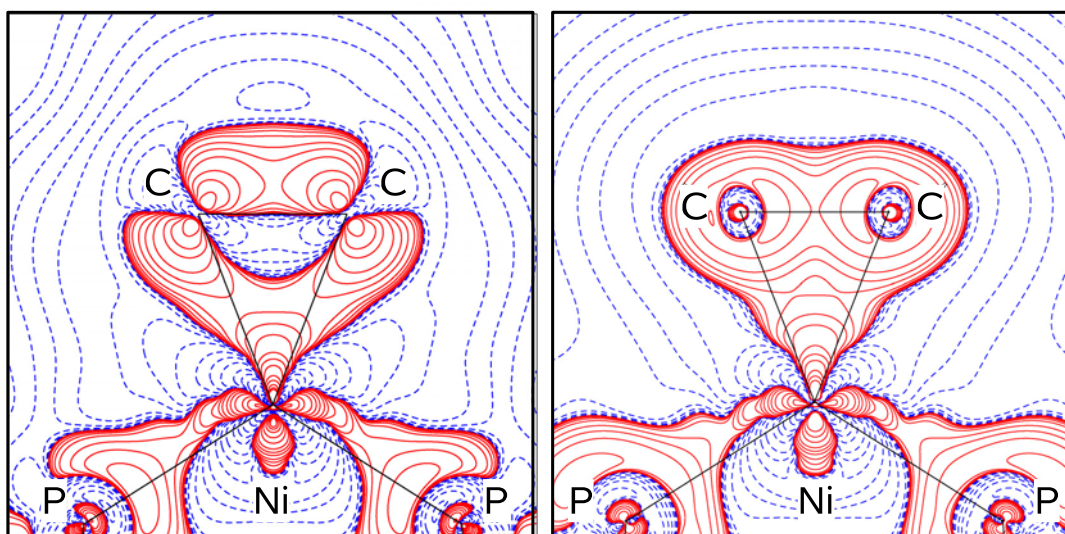


Abbildung 74: Isokonturliniendarstellung von $L(\mathbf{r})$ des MO35 (links) und der Summe der MOs 22,27,30 und 35 (siehe Abb. 73) von **26** in der NiC1C2-Ebene. Die schwarzen Linien sind Verbindungslinien zwischen den Atomen und keine Bindungspfade. Konturlinien bei $\pm 2.0 \times 10^n$, $\pm 4.0 \times 10^n$, $\pm 8.0 \times 10^n$ eÅ⁻⁵ mit $n = 0, \pm 3, \pm 2, \pm 1$.

Die Konturwerte von $L(\mathbf{r})$ im Bereich der Olefin-Metall-Bindung legen nun einen eher endozyklischen Verlauf des Bindungspfad es in der Valenzregion des Metallatoms bzw. der Kohlenstoffatome nahe. Die Ladungsdichte ist hauptsächlich

innerhalb des Ni-C1-C2-Dreiringes konzentriert.

Um im nächsten Schritt den Einfluss der einzelnen Liganden auf das Polarisationsmuster am Zentralmetall zu untersuchen, wurde zunächst eine Modellrechnung an einem $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2$ -Fragment durchgeführt. Die schwach koordinierenden Phosphan-Liganden führen dabei erwartungsgemäß nur zu einer geringen Polarisierung des Metallzentrums und werden daher in der folgenden Diskussion vernachlässigt.

Dieses Modell kann dazu verwendet werden, die Ausbildung der Ladungskonzentrationen des Olefinkomplexes **30** zu simulieren. Nach dem DCD-Modell ist das d_{yz} artige HOMO für den Rückbindungsanteil verantwortlich (siehe Abb. 70). Um nun die Auswirkungen des Ladungstransfers aus diesem Orbital zum Olefin-Liganden an Modell **32** zu simulieren, kann man den Anteil dieses MOs von der Gesamtelektronendichte abziehen. Dies entspricht einem vollständigen Transfer der Elektronen des HOMO von **32** zum Olefin-Liganden in Komplex **26**. Es ergibt sich das in Abb. 75a dargestellte Bild: Nun tritt in diesem Modell ohne Olefin-Liganden ein ähnliches Polarisierungsmuster am Zentralatom auf wie es in **30** der Fall ist (Abb. 75b). Damit lässt sich zeigen, dass tatsächlich das Abfließen von Elektronendichte durch eine π -Rückbindung aus dem HOMO am Nickelatom für das Auftreten der vier Ladungskonzentrationen verantwortlich ist. Es ergibt sich somit ein direkter Zusammenhang zwischen den Ladungskonzentrationen bzw. den Ladungsverarmungen in der Valenzschale des Nickelatoms und der π -Rückbindung zum Olefin-Liganden. Dabei sollte vor allem die Ausprägung der Ladungsverarmung in den vier Richtungen der Orbitallappen des d_{yz} -Orbitals ein Maß für die Stärke der Rückbindung sein.

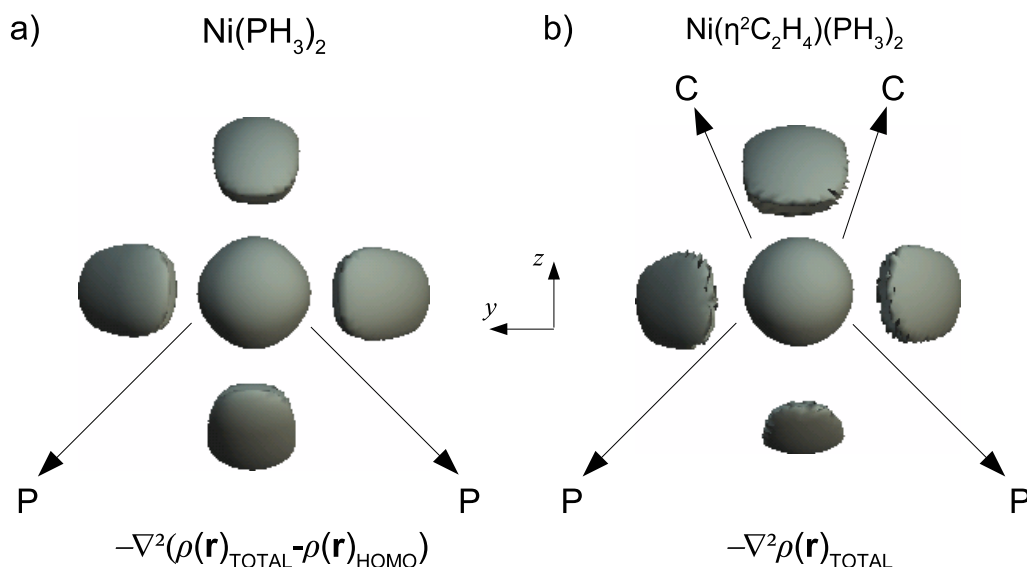


Abbildung 75: Dreidimensionale Isokonturoberfläche von $L(\mathbf{r})$ **a)** der Differenz der totalen Elektronendichte und der Dichte des HOMOs ($L(\mathbf{r}) = 1400 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$) in **32** ; **b)** der totalen Elektronendichte in **26** ($L(\mathbf{r}) = 1200 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$).

Um dies zu bestätigen, wurden weitere Rechnungen an $[\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{TMEDA}]$ (TMEDA= $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$) **33** und $[\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{F}_4)\text{TMEDA}]$ **34** durchgeführt. Sie stellen aufgrund des Donor-Liganden Stickstoff Systeme mit einem stärker Lewis-basischen Nickelatom dar und sollten daher über einen stärkeren π -Rückbindungsanteil verfügen. Außerdem wurde in **34** der stärker Lewis-acide Ligand C_2F_4 eingeführt, der die Rückbindung zusätzlich verstärken sollte. Der Wert von $L(\mathbf{r})$ an der Stelle der Ladungsverarmung in der Valenzschale des Nickelatoms sinkt von $722[642] \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ in **30** auf $350 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ in **33** bzw. $355 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ in **34** (siehe Abb. 76). Die verstärkte π -Donor Wirkung der Systeme durch den Stickstoff-Liganden zeigt sich also deutlich in der Ladungsverarmung, gleichzeitig sind auch die Ladungskonzentrationen stärker ausgeprägt ($1557[1537] \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ in **30**, $1675 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ in **33** und $1814 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ in **34**). Der Austausch der Wasserstoffatome am Olefin-Liganden durch Fluor hingegen wirkt sich nicht systematisch auf die Ladungsverarmung am Nickelatom aus, wohl aber auf die Größe der Ladungskonzentrationen. Der stärker werdende metallazyklische Charakter von **33** und **34** zeigt sich aber vor allem in $L(\mathbf{r})$ des Olefin-Liganden selbst.

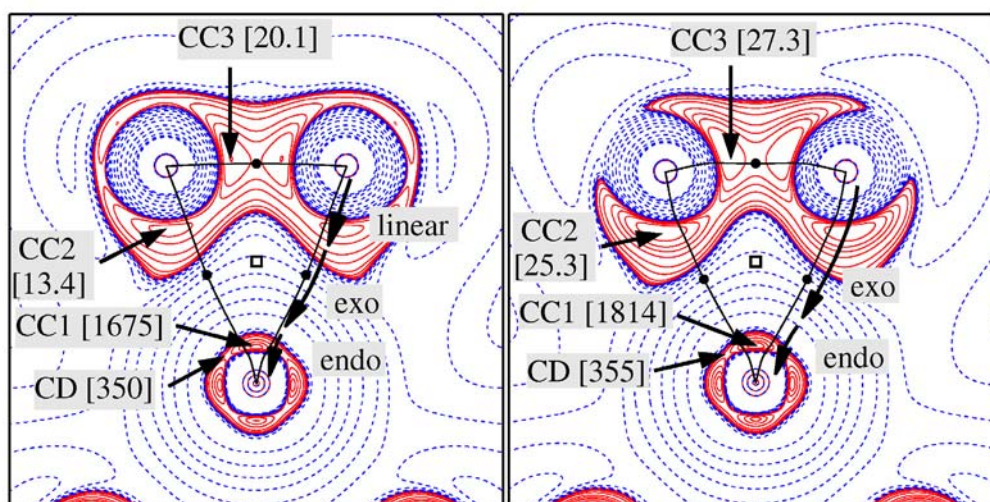


Abbildung 76: Isokonturliniendarstellung von $L(r)$ in der NiC_1C_2 -Ebene von **33** (links) und **34** (rechts). Die Konturlinien entsprechen $\pm 2.0 \times 10^n$, $\pm 4.0 \times 10^n$, $\pm 8.0 \times 10^n$ $e\text{\AA}^{-5}$ mit $n=0, +3, +2, +1$, zusätzliche Konturen bei 11.5, 15.0, 1200, 1500 $e\text{\AA}^{-5}$. Die Bindungspfade sind als schwarze Linien, die BCPs als Kreise, die RCPs als Rechtecke eingezeichnet. Die Positionen ausgewählter CC sind mit Pfeilen markiert.

Die im Falle von **30** nur schwach ausgeprägten bindenden Ladungskonzentrationen an den Kohlenstoffatomen des Olefin-Liganden sind hierfür ein empfindlicher Indikator. Sie nehmen von 10.5 $e\text{\AA}^{-5}$ in **30** auf 13.4 $e\text{\AA}^{-5}$ in **33** bzw. 25.3 $e\text{\AA}^{-5}$ in **34** zu. Man erkennt deutlich den Trend zur Ausbildung eines C-Ni-C-Dreirings im Falle des fluorierten Olefin-Liganden. Die Ladungskonzentrationen lassen jetzt auch eine schlüssigere Interpretation der Bindungspfadverläufe zu. Der in **30** in der Valenzregion der Kohlenstoffatome noch endozyklische Pfad ist in **33** nahezu linear und in **34** deutlich exozyklisch gekrümmt. Der Bindungspfadverlauf ist also direkt mit der Größe der Ni-C-bindenden Ladungskonzentrationen korreliert und zeigt durch einen stärker exozyklischen Verlauf den zunehmenden sp^3 -Hybridcharakter der olefinischen Kohlenstoffatome an. In der Valenzregion des Nickelatoms zeigt sich im Vergleich von **30**, **33** und **34** kein Unterschied, in allen drei Fällen ist der Verlauf endozyklisch (siehe Abb. 76).

Dies belegt, dass der Verlauf des Bindungspfades nicht den Charakter der Metall-Olefin-Bindung widerspiegelt, sondern dass er vielmehr auf die sich am Metallzentrum und den olefinischen Kohlenstoffatomen ausbildenden

Ladungskonzentrationen bzw. Ladungsverarmungen reagiert. Die CC bzw. CD stellen demnach ein empfindlicheres und direkteres Maß für die Interpretation der Bindungsverhältnisse dar.

Somit erweist sich die Analyse der in der Valenzschale von Übergangsmetallatomen auftretenden lokalen Ladungskonzentrationen sowie die Partitionierung der totalen Elektronendichte als ein wertvolles Werkzeug zur Untersuchung schwacher Bindungswechselwirkungen in Systemen wie **30**. Die Untersuchung einzelner Orbitalbeiträge spielt auch hier eine zentrale Rolle für das Verständnis der auftretenden Polarisationsmuster.

Dabei folgt die Argumentation bei den hier untersuchten d^{10} -Systemen verglichen mit den d^0 - bzw. d^1 -Systemen aus den Kap. 5 und 6 gerade dem umgekehrten Weg: Während bei den d^0 -bzw. d^1 -Systemen die auftretenden CC auf den Einfluss kovalenter Bindungen bzw. die Beiträge zusätzlicher d-Elektronen zurückzuführen sind, geht man bei den späten Übergangsmetallen wie dem Nickel von einer vollständig besetzten, sphärisch-symmetrischen d -Schale aus. Durch den Ladungstransfer von Elektronen aus den d -Orbitalen zu den Liganden entstehen Regionen lokal konzentrierter- bzw. verarmter Ladungsdichte.

Analog zu dieser Argumentation haben Bo *et al.* das Polarisationsmuster des Manganatoms in dem oktaedrischen d^6 Komplex $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ erklärt [140,141]. Man beobachtet hier acht Ladungskonzentrationen, die auf den Ecken eines Würfels angeordnet sind. Auf den zu den Liganden weisenden Flächen dieses Würfels findet man jeweils eine Ladungsverarmung. Diese CD sind dadurch zu erklären, dass Ladungsdichte aus den entlang der M-L-Bindungen ausgerichteten e_g -Orbitalen in Richtung der Liganden verschoben wird. Somit entstehen sechs, auf den Flächen eines Würfels liegende CD in der Valenzschale des Zentralatoms, während die nicht an der M-L-Bindung beteiligten t_{2g} -Orbitale für die acht CC verantwortlich sind (siehe unten). Die dem Isolobalkonzept folgende Substitution von drei CO-Liganden durch ein Cp^- führt zu dem Komplex $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$. Hierbei bleibt das oben

beschriebene Polarisationsmuster erhalten. An das durch eine CO-Abstraktion erhaltene Fragment CpMn(CO)_2 können über eine $\text{Mn}(\eta^2\text{-SiH})$ -Bindung Silane HSiR_3 koordiniert werden. Die Bindungsverhältnisse in Komplexen dieses Typs werden im folgenden Abschnitt anhand einer experimentellen und theoretischen Ladungsdichtestudie untersucht.

8 Untersuchung der Bindungsverhältnisse in $\text{Mn}(\eta^2\text{-SiH})$ -Komplexen

Übergangsmetall σ -Komplexe stellen eine weit verbreitete Verbindungsklasse in der Chemie dar. Ihr Vorkommen reicht von Di-Wasserstoffkomplexen über C-H-agostische Systeme bis hin zu aktivierten Boranen [142,143,144]. Die Untersuchung der Bindungsverhältnisse in diesen Komplexen ist für das Verständnis vieler chemische Umsetzungen von zentraler Bedeutung.

Vor kurzem konnte durch hochaufgelöste Röntgenbeugungsexperimente in Verbindung mit Neutronenbeugungsstudien und theoretischen Untersuchungen die Natur der $\text{M}(\eta^2\text{-CH})$ -Bindung aufgeklärt werden [9, 26, 145]. Analoge $\text{M}(\eta^2\text{-SiH})$ -Verbindungen stellen Zwischenprodukte z.B. bei der Hydrosilierung und damit verwandten, metallkatalysierten Reaktionen dar. Ein besseres Verständnis der Bindungsverhältnisse könnte die Wahl des Metallzentrums für solche katalytischen Prozesse erleichtern und zudem einen Vergleich zwischen $(\eta^2\text{-SiH})$ -, $(\eta^2\text{-HH})$ - und $(\eta^2\text{-CH})$ -Bindungen ermöglichen. Am besten untersucht sind in diesem Zusammenhang Komplexe der Zusammensetzung $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{HSiR}_3$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Ph}, \text{F}, \text{Cl}$) [146]. Für diese Verbindungen werden in der Literatur verschiedenste Bindungsmodelle diskutiert; sie reichen von einem reinen σ -Komplex mit einer nahezu ungestörten Si-H-Bindung [27] bis hin zu einer Beschreibung als vollständiges Produkt einer oxidativen Addition, bei der die Si-H-Bindung vollständig gebrochen wird und sich jeweils eine reine Mn-Si- und eine Mn-H-Bindung gebildet hat [147]. Zwischen diesen beiden „Extremfällen“ liegt eine Beschreibung als metallazyklisches System, die einen Zwischenzustand auf dem Weg zur vollständigen oxidativen Addition darstellt. Hier ist die Si-H-Bindung deutlich geschwächt, während sich die Mn-Si- und die Mn-H-Bindungen noch nicht vollständig ausgebildet haben.

Ein wiederum anderes Bindungsmodell wurde vor kurzem von Bader *et al.* vorgeschlagen [148]. Die Autoren bevorzugen hier eine Beschreibung als „flexibles Addukt“ aus einer $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{H}$ Spezies und einer SiX_3 Einheit. Um angesichts

dieser Vielzahl von Modellen zu einer einheitlichen Beschreibung solcher Systeme zu gelangen, wurden hochaufgelöste Röntgenbeugungsexperimente und Neutronenbeugungsexperimente an den Komplexen $[\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-HSiHPh}_2)]$ **35** und $[\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-HSiFPh}_2)]$ **36** [$\text{Cp}' = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})$] durchgeführt (siehe Abb. 77). Die Struktur von **35** kann dabei direkt mit den Ergebnissen einer Neutronenbeugungsstudie von **36** verglichen werden [149].

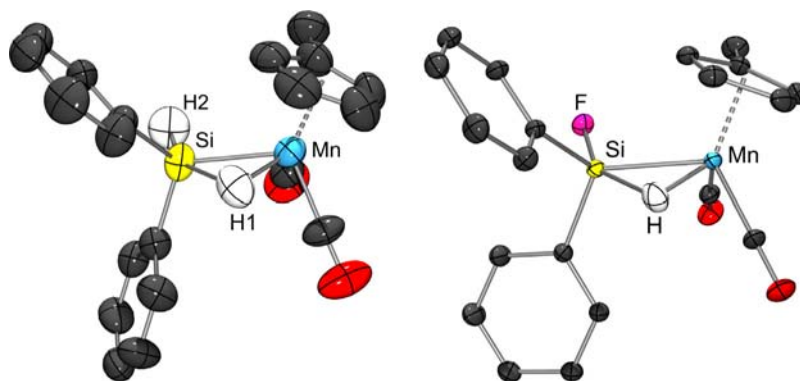


Abbildung 77: ORTEP Darstellungen der aus Neutronenbeugungs-experimenten erhaltenen Struktur von **35** (links) und **36** (rechts).

Schubert *et al.* haben die chemischen und strukturellen Eigenschaften einer Reihe von $\text{Mn}(\eta^2\text{-SiH})$ Komplexen untersucht, darunter auch **35** und **36** [144]. ^1H NMR-Messungen ergaben dabei allgemein eine Verringerung der Kopplungskonstante J (Si,H) auf etwa ein Drittel des Wertes für freie Silane. Diese Verringerung ist überproportional groß im Vergleich zu den in $(\eta^2\text{-HH})$ oder $(\eta^2\text{-CH})$ gefundenen Ergebnissen [142]. Dies spricht für eine Bindungssituation zwischen einem reinen σ -Komplex und der vollständigen oxidativen Addition der Si-H-Einheit. Um weitere Einblicke in die Bindungssituation zu erhalten, wurden von Lichtenberger *et al.* He I Photoelektron spektroskopische Untersuchungen durchgeführt [27]. Die Autoren schlossen aus diesen Messungen, dass für **36** eine stärkere Ladungsverschiebung in das $\sigma^*(\text{Si-H})$ -Orbital erfolgt als in **35**, da der elektronegativere Ligand in **36** das entsprechende antibindende Orbital stabilisieren sollte. Ein solcher Ladungstransfer sollte sich systematisch auf die Si-H-Bindungslänge auswirken. Die Ergebnisse der

an **35** durchgeführten Neutronenbeugungsstudie geben aber keinen Hinweis auf eine entsprechende Verkürzung der Si-H-Bindung relativ zu **36**. Vielmehr sind die für **35** gefundenen Werte mit denen von **36** im Rahmen der Standardabweichungen vergleichbar ($1.806(14) \text{ \AA}$ **35** und $1.802(5) \text{ \AA}$ **36**) [149]. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Si-H-Bindungen in **35** und **36** gegenüber denen in SiH_4 (1.46 \AA) [150] oder fünffach koordinierten anionischen Phenylsilatranen ($[\text{H}_2\text{SiPh}_3]^-$: $1.593(2) \text{ \AA}$ und $1.602(2) \text{ \AA}$) [151] signifikant verlängert ist. Zusätzlich sind die Mn-H-Abstände in **35** ($1.575(14) \text{ \AA}$) denen in **36** sehr ähnlich ($1.569(4) \text{ \AA}$) [149], womit sie in beiden Fällen kürzer sind als typische Mn-H-Einfachbindungen in den klassischen Mn(I)-Hydriden wie $\text{HMn}(\text{CO})_5$ ($1.601(16) \text{ \AA}$) [152].

Somit deuten beiden Parameter, sowohl die verlängerte Si-H-Bindung als auch die kurze Mn-H-Bindung darauf hin, dass sich **35** und **36** nicht als Komplexe klassifizieren lassen, die am Beginn einer Si-H-Bindungsaddition an das Metallzentrum stehen [27].

An dieser Stelle ist ein Vergleich mit $[\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-HSiCl}_3)]$ **37** interessant, dessen Struktur mittels Röntgenbeugung von Schubert *et al.* untersucht wurde [146]. Dieser Komplex wurde von Lichtenberger *et al.* als Produkt einer vollständigen oxidativen Addition mit vollständig ausgebildeten Mn-Si- und Mn-H-Bindungen klassifiziert [27]. Eine Überlagerung der jeweiligen $(\text{CO})_2\text{Mn}(\eta^2\text{-SiH})$ -Einheit zeigt allerdings eine große strukturelle Ähnlichkeit zwischen **35**, **36** und **37** (siehe Abb. 78). In allen drei Verbindungen unterscheiden sich die Si-H- und die Mn-H-Bindungen nicht wesentlich voneinander. Dies lässt die oben beschriebene Unterscheidung der elektronischen Strukturen von **35**, **36** und **37** auf der Basis der PE-Spektroskopie eher unwahrscheinlich erscheinen. Wie in Abb. 78 zu erkennen ist, variiert allein der Mn-Si-Abstand; dies legt die Vermutung nahe, dass die Addition eines polaren Si-H-Fragments an ein Übergangsmetallzentrum asymmetrisch erfolgt.

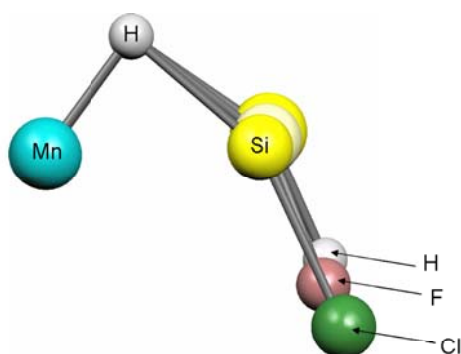


Abbildung 78: Überlagerungen der Strukturen von **35**, **36** und **37**.

Dabei vollzieht sich die Anlagerung schneller entlang einer Mn-H-Reaktionskoordinate, was dazu führt, dass die Bindungsbildung zwischen dem Metall und dem elektronegativeren Wasserstoff schon nahezu vollständig abgeschlossen ist, während sich die Bindungsbildung mit dem elektropositiveren Silicium noch in einem sehr frühen Stadium befindet.

Demnach ist in **35-37** die kovalente Si-H-Bindung noch vollständig erhalten und alle drei Komplexe müssen als Produkte einer asymmetrischen oxidativen Additionsreaktion angesehen werden, bei denen die Ausbildung der Si-Mn-Bindung unterschiedlich weit fortgeschritten ist. Auch eine MO-theoretische Betrachtung widerspricht der Klassifizierung von **37** als Produkt einer vollständigen oxidativen Addition. Wie Abb. 79 zeigt, findet man hier, wie auch in **35** und **36** bindende MOs sowohl für Mn-H und Mn-Si als auch für Si-H. Dabei ist das σ -bindende Si-H-Orbital (HOMO-27) energetisch tiefliegend und stark bindend.

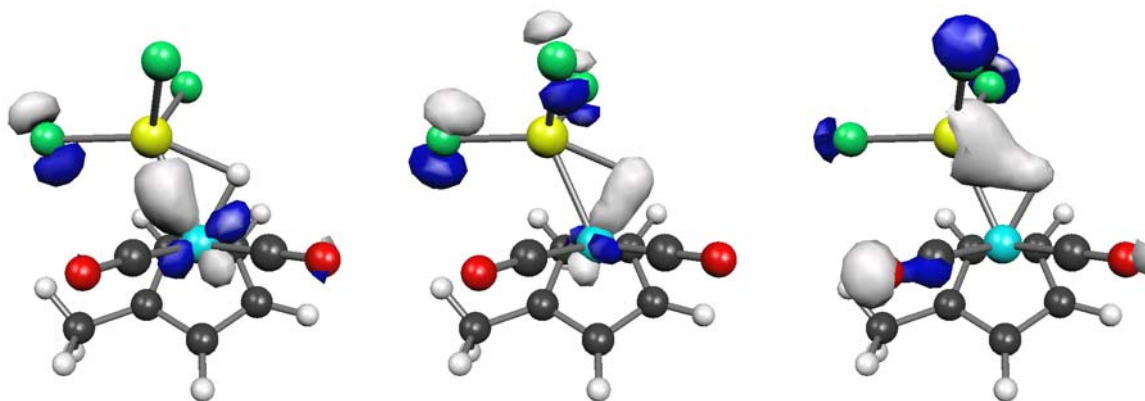


Abbildung 79: Von links nach rechts: HOMO-1, HOMO-10 und HOMO-27 von **37**.

Dieses Ergebnis wird von der für **35-37** gefundenen Ladungsdichteverteilung bestätigt. Abb. 80 zeigt $L(\mathbf{r})$ der experimentellen und theoretischen Elektronendichte der Mn-H-Si-Einheit von **36**. Die Mn-Si- und die Si-H-BCPs und die RCPs liegen sehr dicht beieinander und es ergibt sich ein allgemein eher flaches Profil der Elektronendichteverteilung (siehe Abb. 80 und Tab. 22).

Da der Wert von $\rho(\mathbf{r})$ an der Stelle der BCPs ein empfindliches Maß für die Stärke einer Bindung darstellt, erscheinen sowohl die Mn-Si-Bindung als auch die Si-H-Bindung deutlich schwächer als die Mn-H-Bindung, so wie es in der strukturellen Diskussion vorhergesagt wurde.

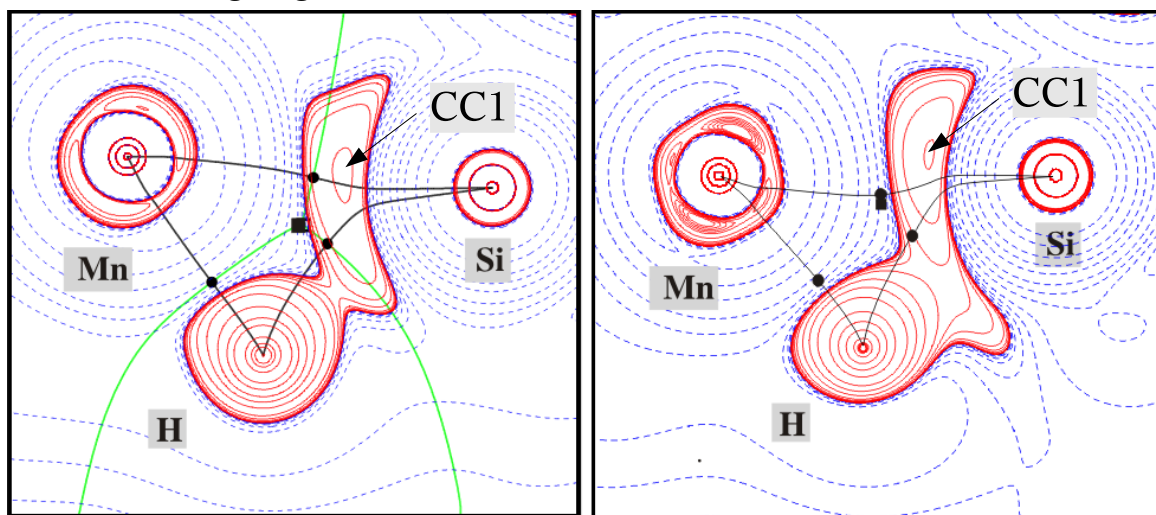


Abbildung 80: Vergleich der experimentellen (links) und theoretischen (rechts) Isokonturlinienkarten von $L(\mathbf{r})$ von **36** in der Mn-H-Si-Ebene. Die Konturlinien entsprechen $\pm 2.0 \times 10^{-9}$, $\pm 4.0 \times 10^{-9}$, $\pm 8.0 \times 10^{-9}$ $\text{e}\text{\AA}^{-5}$ mit $n = 0, +3, +2, +1$. Die Bindungspfade sind als schwarze Linien, die BCPs als schwarze Kreise, die RCPs als schwarze Rechtecke eingezeichnet.

Parameter	Mn-Si	Mn-H	Si-H	BCP (Mn-Si-H)
$r(\text{A-B})$	2.367	1.566	1.817	-
	2.3509(2)	1.569	1.806	-
$\rho(\mathbf{r}_c)$	0.50	0.76	0.53	0.50
	0.51(3)	0.75(1)	0.53(4)	0.51(3)
$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$	0.30	4.35	-1.50	1.03
	1.37(5)	5.65(1)	-0.83(6)	1.32(5)
ε^b	2.27	0.13	0.70	-
	9.84	0.14	0.98	-

Tabelle 22: Vergleich der experimentell und theoretisch bestimmten Parameter von **36**. Bindungslängen in \AA , Bindungswinkel in $^\circ$, $\rho(\mathbf{r}_c)$ in $\text{e}\text{\AA}^{-3}$, $L(\mathbf{r})$ in $\text{e}\text{\AA}^{-5}$.

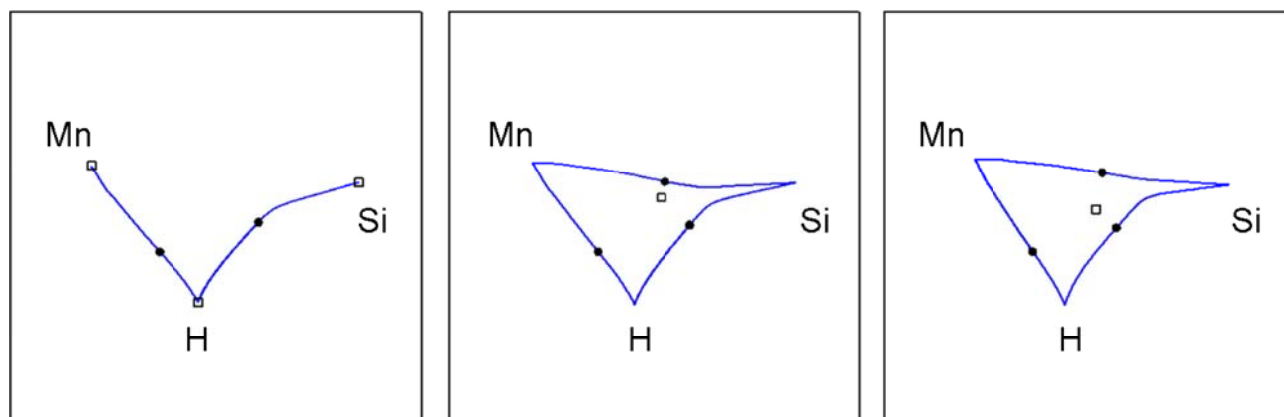


Abbildung 81: Atomare Graphen von **35** (links), **36** (mitte) und **37** (rechts) in der Mn-Si-H-Ebene. Die BCPs sind als Kreise, RCPs als Quadrate eingezeichnet.

Besonders die starke Krümmung des Mn-Si-Bindungspfades führt dazu, dass der RCP und der Mn-Si-BCP nahezu zusammenfallen, was als Anzeichen für einen Bindungsbruch dient. Dass auch die Mn-Si-Bindung schwach ist, zeigen die sehr hohen Werte der Bindungselliptizität ε am BCP. Im Gegensatz dazu weist die Mn-H-Bindung einen höheren Wert für $\rho(\mathbf{r})$ und einen deutlich niedrigeren Wert für ε am BCP auf. Zusammen mit dem deutlich geradlinigen Bindungspfadverlauf deutet dies auf eine relativ stark kovalente Mn-H-Bindung hin. Abb. 80 verdeutlicht, dass der experimentelle Mn-Si-BCP im Vergleich zur Rechnung deutlich näher am RCP (also am Si-H-BCP) liegt. Die berechneten Graphen zeigen dagegen ein dazu umgekehrtes Szenario. Diese Unterschiede deuten möglicherweise auf Kristallpackungseffekte in **36**. Ein direkter Vergleich der theoretisch bestimmten atomaren Graphen von **35-37** zeigt (siehe Abb. 81), dass für **35** kein Mn-Si-Bindungspfad gefunden wird. In **37** zeigt der Mn-Si-Bindungspfad einen nahe linearen Verlauf, was zusammen mit dem größeren Abstand des Mn-Si(BCP) vom Mn-Si-H(RCP) und dem größeren Wert von $\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ am BCP (0.55 eÅ^{-3}) eine verglichen mit **36** ($\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}}) = (0.51(3)/[0.50] \text{ eÅ}^{-3})$) stabilere Mn-Si-Bindung anzeigt.

Somit bestätigen die Ergebnisse der topologischen Analyse die Resultate der Strukturdiskussion (vgl. Abb. 78 und 81) und unterstützen nicht die alternativ zu den Ergebnissen Lichtenbergers gegebene Interpretation von **37** als Addukt

[Cp'Mn(CO)₂H][SiCl₃] [148]. Vielmehr belegt die hier vorgestellte topologische Analyse der Elektronendichte, im Einklang mit den Ergebnissen der Strukturdiskussion, die Klassifizierung von **35-37** als Produkte einer asymmetrischen oxidativen Addition, die sich lediglich im Grad der Ausbildung der Mn-Si-Bindung unterscheiden.

Im Folgenden soll gezeigt werden, dass der Fortschritt dieser asymmetrischen Addition hauptsächlich von den Substituenten am fünffach-koordinierten Silicium abhängt, wobei besonders der Ligand *trans* zu der η^2 -koordinierenden SiH-Einheit von Bedeutung ist. In diesem Zusammenhang können wieder die Modellsysteme **35-37** als Anhaltspunkte dienen, da einerseits die Substitution der H- und F-Liganden die chemische Umgebung in der *trans*-Position deutlich verändert, andererseits aber die verzerrt trigonal prismatische Koordinationsgeometrie am Silicium unbeeinflusst bleibt (H(1)-SiH(2)/F = 148.8(2)° bzw. 148.5(8)° für **35** und **36**).

Entscheidend ist, dass beide, die Si-H(2) und die Si-F-Bindung *trans* zur η^2 -SiH-Bindung, deutlich verlängert sind: In **36** (Si-F 1.634(3) Å) verlängert um 8 pm verglichen mit SiF₄ (Si-F 1.554 Å) [153], in **35** (Si-H 1.501(13) Å) verlängert um 2 pm verglichen mit SiH₄ [150]. Solch eine Bindungsaufweitung einer Si-X-Bindung *trans* zu einer η^2 -SiH-Gruppe wurde erstmals von Crabtree gefunden und als eine σ (Mn-H) \rightarrow σ^* (Si-X)-Donation interpretiert [144]. Dieser Mechanismus sollte aber gleichzeitig eine Schwächung der Mn-H-Bindung für HSiFPh₃ gegenüber HSiHPh₃ Verbindungen zur Folge haben. Dies kann aber aufgrund der oben diskutierten Strukturparameter aus dem Festkörper nicht bestätigt werden. Einzig die endozyklisch gekrümmten Mn-H- und Si-H-Bindungspfade deuten auf einen gewissen Ladungstransfer des hydridischen Wasserstoffatoms zum Silicium hin.

Um die schon oben angesprochenen Einflüsse der Kristallpackung zu untersuchen, wurden von McGrady *et al.* weitere Experimente in Lösung vorgenommen, die Phase, in der diese Verbindungen katalytisch aktiv sind [154]. In Manganhydriden überwiegen die H-H- und H-Mn-Dipol-Dipol-Wechselwirkungen die Spin-Spin-Relaxation der ¹H-Kerne. Daher kann durch die Messung der T₁-Zeiten die

Bindungslänge der Mn-H-Bindung präzise bestimmt werden [155]. Für **35** und **36** findet man eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Kristallstruktur und der Struktur in Lösung, aus den NMR-Experimenten ergibt sich die Mn-H-Bindung in beiden Fällen zu 1.56(3) Å, verglichen mit 1.575(14) Å für **35** bzw. 1.569(4) Å für **36** aus der Neutronenbeugungsstudie. Gestützt werden diese Ergebnisse darüber hinaus durch DFT-Rechnungen, in denen Werte von 1.565 Å bzw. 1.566 Å für **35** und **36** gefunden werden.

An dieser Stelle ist eine topologische Analyse der Ladungsdichte besser geeignet, um die Veränderungen in der elektronischen Struktur aufgrund des Ladungstransfers von der koordinierenden Si-H-Einheit zum *trans*-ständigen H/F-Liganden aufzuzeigen. In $L(\mathbf{r})$ von **36** (Abb. 80) erkennt man deutlich ein Verschmelzen der Mn-Si-bindenden CC(1) mit der Si-H-bindenden Ladungskonzentration. Dies ist ein charakteristisches Anzeichen für eine Elektronendelokalisierung [145] und ist darüber hinaus der Grund für den ungewöhnlichen Verlauf des Si-H-Bindungspfad, der von der Valenz-CC(1) angezogen wird. Dies zeigt, dass die Elektronendichte des hydridischen Wasserstoffatoms nicht nur in Richtung des Mn-Atoms sondern auch in Richtung des elektronendefizitären Siliciums polarisiert ist. Dieser $\text{H} \rightarrow \text{Si}$ -Ladungstransfer kompensiert teilweise die deutliche Polarisierung der Si-F-Bindung, die schon einen ionischen Charakter aufweist. Dieses Szenario ist eng mit dem der negativen (d.h. anionischen) Hyperkonjugation verwandt [156]. Schleyer *et al.* haben gezeigt, dass solche anomeren Effekte in Verbindungen des Siliciums wirksam sind und der Grund für deren - verglichen mit Kohlenstoff - größeren Flexibilität sind [157]. Es ist also der Elektronen abziehende Effekt der Substituenten in *trans*-Position, der die Ausbildung der Mn-Si-Bindung in $\text{Mn}(\eta^2\text{-SiH})$ -Verbindungen steuert.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse der hier durchgeführten Ladungsdichtestudie, dass die Bindungsverhältnisse in **35** und **36** denen in **37** sehr ähnlich sind, anders als dies bisher in der Literatur dargestellt wurde. Demnach wird die Bindungssituation in allen drei Komplexen einheitlich anhand einer

asymmetrischen oxidativen Addition beschrieben. Im Laufe dieser Addition wird in einem frühen Stadium zunächst die Mn-H-Bindung gebildet. Die dann erfolgende Bildung der Mn-Si-Bindung wird hauptsächlich durch das Ausmaß des Ladungstransfers vom verbrückenden Wasserstoffatom zu den elektronegativen Liganden am formal hyperkoordinierten Silicium kontrolliert. Je elektropositiver das Si-Atom aufgrund der Elektronegativität seiner Liganden wird, desto vollständiger bildet sich die Mn-Si-Bindung aus.

Abschließend sei kurz das Polarisationsmuster in der Valenzschale des Mn-Atoms diskutiert. Wie am Ende des vorangegangenen Kapitels beschrieben, findet man in dem Komplex $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ acht, auf den Ecken eines Würfels angeordnete Ladungskonzentrationen, die sich aus dem Anteil der drei besetzten, nicht-bindenden t_{2g} -Orbitale ergeben (siehe Abb. 82). Diese Anordnung von acht CC in Form von (3,-3) Maxima in $L(\mathbf{r})$ und sechs CD als (3,+1) CPs in der Valenzschale des Mangans bleibt für $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$ und $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]$ erhalten [148].

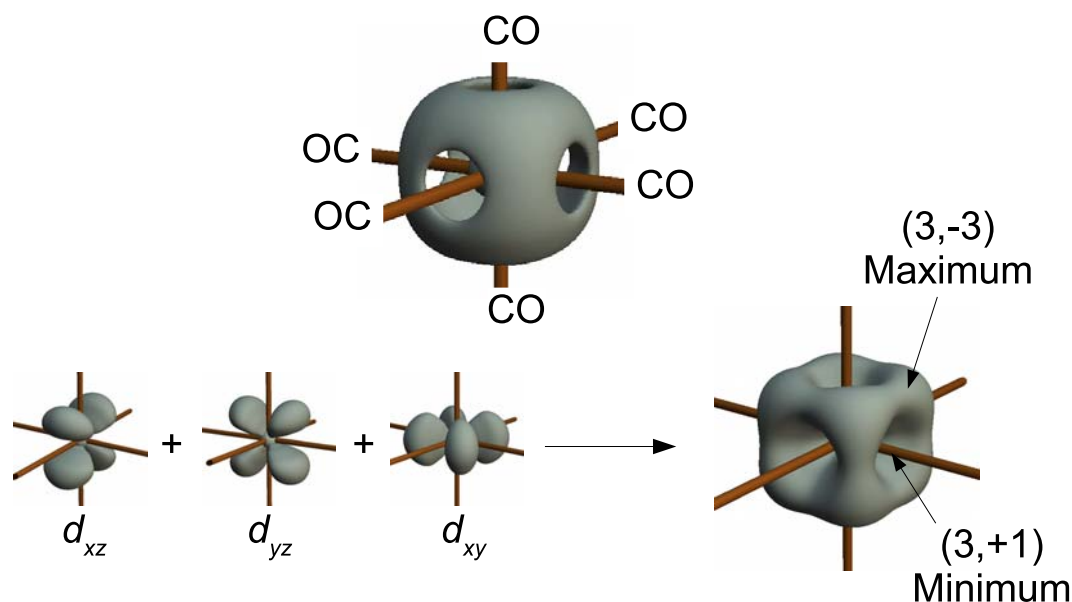


Abbildung 82: Isokonturoberflächendarstellung der totalen Elektronendichte von $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ bei $L(\mathbf{r}) = 400 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ (oben) und der t_{2g} -Orbitalbeiträge bei $L(\mathbf{r}) = 20 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ (unten).

Durch die Koordination des HSiR_3 -Liganden verändert sich das Polarisationsmuster von einer würfelförmigen Anordnung der CC hin zu einer oktaedrischen, so dass nun

sechs CC und sechs CD auftreten (siehe Abb. 83). Eine der sechs CC zeigt dabei in Richtung des Zentrums des Cp-Liganden. Betrachtet man noch einmal Abb. 80, so fällt auf, dass die ausgeprägte Ladungskonzentration in der Valenzschale des Si-Atoms gerade zu einer Region lokaler Ladungsverarmung am Mn ausgerichtet ist. Diese Situation erscheint analog zu der in C-H-agostischen Systemen gefundene „Schlüssel-Schloß“-Situation der Ladungskonzentration im agostischen Alkyl-Fragment und des lokalen Lewis-aciden Zentrums am Metallatom [26].

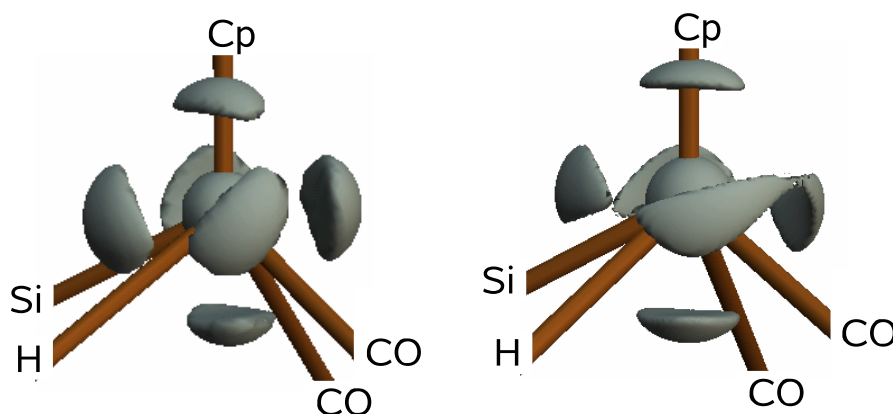


Abbildung 83: Isokonturoberflächen bei $L(\mathbf{r}) = 650 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ in **36** aus der experimentellen (links) und der theoretischen Ladungsdichte (rechts).

Zukünftige Studien werden zeigen, in wieweit auch in Systemen wie **36** eine detaillierte Analyse der CC in der Valenzschale des Manganatoms weitere Einblicke in die Bindungssituation erlauben und wie mittels der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Konzepte das vollständige Polarisationsmuster erklärt und das Ausmaß der oxidativen Addition von Silan-Liganden an Übergangsmetallzentren vorhergesagt und kontrolliert werden kann.

9 Experimenteller Teil

9.1 Instrumentierung

Im Rahmen der hier vorgestellten Arbeit wurde ein neues Diffraktometer zur Bestimmung experimenteller Ladungsdichten konzipiert und in Betrieb genommen. Das Gerät wurde von Beginn an als komplementäres Instrument zum am *Forschungsreaktor München II (FRM II)* betriebenen Neutronen-Einkristalldiffraktometer *RESI (Reciprocal Space Investigator)* geplant. Durch den hohen Neutronenfluss am *FRM II* sind in Zukunft Röntgen- und Neutronenbeugungsstudien an ein und demselben Kristall möglich. Durch die Verwendung des gleichen Detektorsystems (s.u.) sowie der gleichen Probenumgebung und der gleichen Softwarepakete zur Datenreduktion sind die im Rahmen einer solchen Studie erhaltenen Röntgen- und Neutronenbeugungsdatensätze im höchsten Maß kompatibel bezüglich der Messbedingungen.

Die Wahl der einzelnen Komponenten des neuen Diffraktometers musste so getroffen werden, dass die instrumentellen Anforderungen einer experimentellen Ladungsdichtestudie möglichst optimal erfüllt werden: (i) flexible aber gleichzeitig hochpräzise und reproduzierbare Kristallpositionierung; (ii) intensive und zeitlich konstante Röntgenquelle, (iii) rauscharmer Detektor, (iv) Probenumgebung für tiefe Temperaturen, die sehr konstante Bedingungen während langen Messzeiten garantiert.

Als Röntgenquelle dient, wegen ihrer hohen Brillanz und Primärstrahlintensität, ein Drehanodensystem der Firma NONIUS (FR591) mit Molybdän-Target und einer maximalen Leistung von 5 kW bei einer Fokusgröße von 0.3×3 mm (Punktfokus). Die Drehanode ist gegenüber einer *sealed-tube* Röntgenquelle trotz des höheren Wartungsaufwandes zu bevorzugen, da hier eine höhere Primärstrahlintensität zur Verfügung steht. Die dadurch erzielte Messzeitverkürzung lässt sich künftig durch geeignete Röntgenoptiken zur Fokussierung und Monochromatisierung des Röntgenstrahls in Form von Göbelspiegeln, Kanal-Monochromatoren oder

Kapillaroptiken bei Bedarf weiter steigern. Die Kombination aus Göbelspiegeln und Kanal-Monochromatoren, die einen sehr fein kollimierten Strahl sowie hoch-monochromatisierte K_α Strahlung erzeugen, schwächen dabei die Primärstrahlintensität allerdings erheblich. Die Intensitätsreserven einer *sealed-tube* Röhre reichen hier nicht mehr aus, um auch bei hohen Beugungswinkeln eine ausreichende Reflexintensität zu gewährleisten. Aus diesem Grund wurde das Gerätedesign auf die Verwendung einer Drehanode hin optimiert.

Die wichtigsten Anforderungen an das Goniometer selbst sind eine hohe Flexibilität bei geringer Abschattung des Detektors um auch bei niedrig symmetrischen Kristallsystemen möglichst vollständige und redundante Datensätze bis zu hohen Beugungswinkeln hin zu erhalten. Gleichzeitig muss das Goniometer Raum für schwere Probenumgebungen bieten (z.B. Tieftemperatureinheiten, s.u.) und es ermöglichen, diese präzise und reproduzierbar zu positionieren. Die Wahl fiel hier auf ein Vierkreisgoniometer in Eulergeometrie der Firma *HUBER*. Der Aufbau besteht dabei aus einer geschlossenen Eulerwiege (Typ 512, 400 mm Innendurchmesser, 0.005° Minimale Schrittweite für χ und φ) für den χ - und den φ -Kreis, sowie zwei weiteren Einkreisgoniometereinheiten (Typ 430 bzw. 440) für die ω - und 2θ -Achse. Die Variation des Detektorabstandes Δ erfolgt mittels eines Lineartisches (Typ 5101, maximaler Verfahrweg 300 mm). Als Schrittmotoren kommen 3-Phasenmotoren der Firma *Berger Lahr* mit einer minimalen Schrittweite von 0.001° zum Einsatz (VRDM 368 bzw. VRDM 397). Die Ansteuerung der einzelnen Kreise erfolgt über eine Controller Typ 9015, der mit einer von Dr. T. Weber (ETH Zürich) entwickelten Messsoftware (*FD345*) von einem *LINUX* PC aus angesprochen werden kann. Die Messsoftware wurde im Rahmen dieser Arbeit an die Anforderungen von Hochauflösungsmessungen angepasst und entsprechend erweitert.

Bei der Wahl des Detektors standen grundsätzlich zwei verschiedene Flächendetektoren zur Wahl: Ein CCD- (engl.: *charged coupled device*) oder ein IP- (engl.: *image plate*) Detektor. Am *RESI* wird ein neutronensensitiver IP-Detektor

verwendet. Dieser bietet gegenüber einem CCD-Detektor bestimmte Vorteile: CCD-Detektoren sammeln ein mit zunehmender Belichtungszeit ansteigendes Untergrundrauschen auf. Dieses ergibt sich durch ein nie ganz zu unterdrückendes elektronisches Rauschen des CCD-Chips (Halbleiterrauschen; *dark-current*). Somit ist die maximale sinnvolle Belichtungszeit bei CCD-Detektoren in der Regel auf wenige Minuten begrenzt. Bei längeren Belichtungszeiten wird kein Nettogewinn an Signalintensität erzielt, da das Untergrundsignal schnell anwächst. Selbst die aufwändige Kühlung der CCD-Chips mit Peltier-Elementen auf ca. -50°C kann dieses Phänomen nicht völlig unterdrücken. Zusätzliche Verluste ergeben sich durch die Kontaktierung der Umwandlerschicht mit den CCD Chips wenn Glasfaserstränge als Lichtleiter verwendet werden oder bei neueren Detektoren „Taperschichten“ eingesetzt werden. Weitere Probleme bei langen Belichtungszeiten sind das sog. „blooming“, d.h. Effekte, die dadurch entstehen, dass bei hohen Intensitäten Nachbarpixel der belichteten Pixel ebenfalls angeregt werden und dadurch ein unerwünschtes „Verschmieren“ des eigentlichen Reflexprofils bewirkt wird.

IP-Detektoren sind nicht im gleichen Masse von dieser Untergrundproblematik betroffen. Sie erzeugen kein intrinsisches Rauschen und erlauben so wesentlich längere Belichtungszeiten. Bei einem typischen IP-Detektor ist bis zu einer Belichtungszeit von etwa 30 Minuten eine steigende Nettointensität der Signale zu erwarten. Begrenzend wirkt hier der langsam einsetzende Zerfall der durch die Röntgenstrahlung angeregten metastabilen Zustände der Eu^{3+} Zentren in der röntgensensitiven Beschichtung. Im Rahmen einer Ladungsdichtestudie müssen zur exakten Bestimmung des Debye-Waller-Faktors Daten bis zu hohen Beugungswinkeln und damit sehr schwache Reflexintensitäten möglichst präzise bestimmt werden. Hier stehen bei Verwendung eines IP-Systems verglichen mit einem CCD-Detektor größere Reserven für längere Belichtungszeiten zur Verfügung. Die längeren Belichtungszeiten, die auch bei kleinen Beugungswinkeln bei einem IP-System nötig sind, sowie die zusätzliche, zum Auslesen der IP benötigte Zeit, werden durch die Größe der zur Verfügung stehenden Detektorfläche

nahezu ausgeglichen. IP-Detektorsysteme bieten eine Röntgensensitive Fläche von ca. 900 cm², während aktuelle CCD-Systeme eine aktive Fläche von ca. 38 cm² aufweisen.

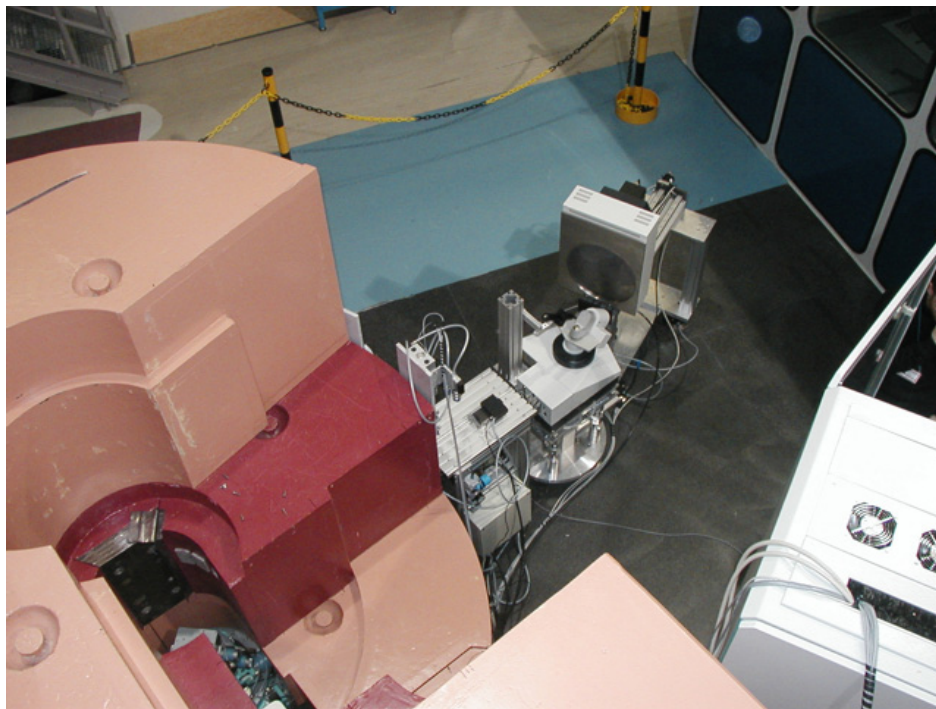


Abbildung 84: Übersicht des Aufbaus des RESI am FRMII mit offener Abschirmburg im Vordergrund.

Aus diesen Gründen fiel – nicht zuletzt auch aus Kostengründen – die Wahl auf ein IP-System *MAR345* der Firma *MAR RESEARCH*. Die Verwendung eines solchen, relativ großen und schweren – dafür aber hoch integrierten – Detektorsystems in Kombination mit einem „Labordiffraktometer“ (Nonius CAD4) ist am *RESI* nur durch relativ aufwändige Eigenkonstruktionen möglich geworden (siehe Abb. 84). Der Detektor wird hier auf einem eigenen, mit Luftfüßen ausgerüsteten Unterbau bewegt. Durch die robuste Bauweise und die hohen Traglasten des im Falle des Röntgendiffraktometers eingesetzten Vierkreisgoniometers wurde diese Kombination wesentlich erleichtert. Der gesamte Aufbau ist in Abb. 85 gezeigt. Zur Justage des Goniometers an den direkt am Röhrenfenster angebrachten Graphitmonochromator wurde das Gerät mit Luftfüßen ausgestattet, die ein präzises und reibungsloses Verschieben des Gerätes erlauben.

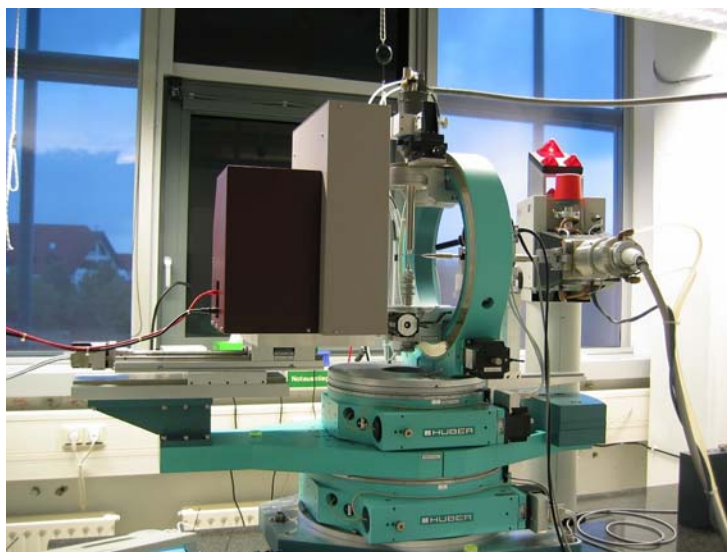


Abbildung 85: Gesamtansicht des Hochauflösungsdiffraktometers am Lehrstuhl CPM.

Der maximale Winkelbereich, der mit diesem Aufbau abgedeckt werden kann, liegt für 2θ bei ca. -60° bis $+90^\circ$ (Detektorposition), was bei einem minimalen Detektorabstand Δ von 160 mm einer maximalen Auflösung von $\sin\theta/\lambda = 1.31 \text{ \AA}^{-1}$ entspricht (Detektorradius ca. 170 mm; $2\theta_{\max}$ bei Detektorposition $0^\circ = 46.8^\circ$).

Neben der Anforderung an die maximale Auflösung stand von Beginn an der Einsatz als Tieftemperaturgerät im Vordergrund. Die präzise und eindeutige Entfaltung der Einflüsse auf die asphärische Ladungsdichteverteilung durch thermische Bewegung und aufgrund der chemischen Bindungsbildung ist eine wesentliche Voraussetzung für eine experimentelle Ladungsdichtestudie. Wie gezeigt werden konnte, wird die thermische Bewegung der Atome in einem Kristall deutlich reduziert, wenn die Temperatur von ca. 100 K auf 5-20 K abgesenkt wird [158,159,160]. Gleichzeitig ergibt sich durch die Verringerung der thermischen Bewegung eine deutliche Zunahme der Reflexintensitäten bei hohen Beugungswinkeln. So fanden Meserschmidt *et al.* im Rahmen einer Hochauflösungsmessung von Strychnin, dass für $\sin\theta/\lambda = 1.2$ die Zahl der Reflexe mit $I > 3\sigma$ um ca. einen Faktor 4 zunimmt, wenn die Temperatur von 100 K auf 15 K sinkt [161]. Daher wurde neben einer standardmäßigen N_2 *open flow* Kühlung gleichzeitig der Einsatz eines *closed-cycle*

Heliumcryostaten vorgesehen. Das hier eingesetzte ARS-4K (Firma *Advanced Research System Inc.*) erlaubt es, Temperaturen bis zu 4 K an der Probe zu erreichen. Der Vorteil der *closed-cycle* Bauweise liegt in den sehr konstanten Messbedingungen und dem Umgehen der Vereisungsproblematik der *open-flow*-Systeme, was aber wiederum mit einem erhöhten Untergrundsignal durch die im Strahl befindliche Probenkammer erkauft wird. Die hier zum Einsatz kommenden Hauben aus Beryllium erzeugen auf der Bildplatte Pulverringe, die über einen Auflösungsbereich von ca. 30 bis 90 ° (2θ) eine nicht vernachlässigbare Intensität zeigen (siehe Abb. 86).



Abbildung 86: Beugungsbild der leeren Probenkammer bei $2\theta = -20^\circ$, $T = 40$ K, Belichtungszeit 5 Minuten.

Bei kleinen Beugungswinkeln liegen die Intensitäten der Ringe bei 3 Minuten Belichtungszeit und einer Drehanodenleistung von 3 kW (0.3 mm Kollimator) bei bis zu 3000 *counts*. Dies führt zu einer erheblichen Verfälschung der integralen Reflexintensitäten und zudem zu Problemen bei der Bestimmung der Integrationsprofile sowie des Signaluntergrundes.

Es gibt nun grundsätzlich zwei Möglichkeiten, dieses Untergrundsignal zu umgehen bzw. zu korrigieren: Die erste wäre die Wahl eines anderen Materials für die Probenkammer. Die Be-Hauben erfüllen jedoch die Funktion als Wärmeschilde und Vakuumkammern. Der Probenraum wird zu Beginn einer Messung auf etwa 10^{-4} mbar evakuiert, das Kammermaterial muss also dem Außendruck standhalten können. Hier wurde von Luger *et al.* mit Zylindern aus Kaptonfolie experimentiert [161]. Diese lassen sich nahtfrei herstellen und erzeugen nur ein vernachlässigbares Untergrundsignal. Von weiterem Vorteil ist, dass durch die transparente Kaptonfolie eine optische Justage des Kristalls möglich ist. Probleme bereitet dagegen die Stabilität der Kammer gegenüber dem Außendruck. Die Folie muss möglichst dünn gewählt werden (ca. 0.1 mm), damit keine diffuse Untergrundstreuung entsteht. Gleichzeitig sollte die Konstruktion aber möglichst freitragend sein, da Stützkonstruktionen den nutzbaren Winkelbereich zu sehr einschränken. Luger *et al.* berichten, dass Temperaturen bis 15 K mit zwei Kaptonzylindern erreichbar sind [161]. Die Versuche konnten jedoch von Weber *et al.* nicht reproduziert werden [162]. Zudem ist die Methode aufwändig, da aufgrund der hohen Materialbeanspruchung für nahezu jede Messung ein neuer Satz Zylinder anzufertigen ist.

Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit ein anderer Weg gewählt, nämlich die nachträgliche Untergrundkorrektur. Prinzipiell stellt sich dabei die Aufgabe, „Leermessungen“ durchzuführen, bei denen sich nur die Berylliumhauben im Strahl befinden. Die einfachste Möglichkeit wäre es, eine Messung ohne Probe durchzuführen und diese als Standardhintergrund von den eigentlichen, mit Probe gemessenen Beugungsbildern abzuziehen. Dieser Weg erweist sich aber nach ersten Versuchen als ungeeignet. Durch die deutliche tangentielle Texturierung der Pulverringe ist es wesentlich, dass sich die Berylliumhauben bei jeder Messung in der exakt gleichen Position befinden. Durch teilweise einkristalline Bereiche im Be-Metall der Zylinder entstehen entlang der Ringe neben der gleichförmigen Intensität der Beugung durch das polykristalline Metall scharfe Bragg-Reflexe, die sich

deutlich von der Bragg-Intensität der Ringe abheben (siehe Abb. 88 unten). Um auch die Intensität dieser Reflexe durch die Subtraktion eines Hintergrundbildes zu erfassen, müssen sich die Berylliumzylinder bei der Messung des Untergrundes in exakt der gleichen Position befinden, wie es bei der eigentlichen Messung mit Kristall der Fall war. Dies ist aber nicht für alle Messungen ausreichend genau zu gewährleisten, da die Kristalljustage durch Verschieben des gesamten Cryostaten erfolgt und es somit keine feste Messposition der Hauben gibt. Ein Verdrehen der Zylinder um die ϕ -Achse verändert zudem die Position der intensiven Bragg-Reflexe. Daher muss für jede Messung eine eigene Leermessung durchgeführt werden, bei der zunächst mit Probe und anschließend ohne Probe gemessen wird. Aber auch hier bleibt das Problem bestehen, dass nicht einfach nach der Messung mit Probe der Kristall entfernt und dann der Cryostat „leer“ gemessen werden kann. Dies würde ein Entfernen und wieder Aufsetzen der Zylinder nötig machen, wobei die genaue Position der Zylinder nicht zu reproduzieren ist.

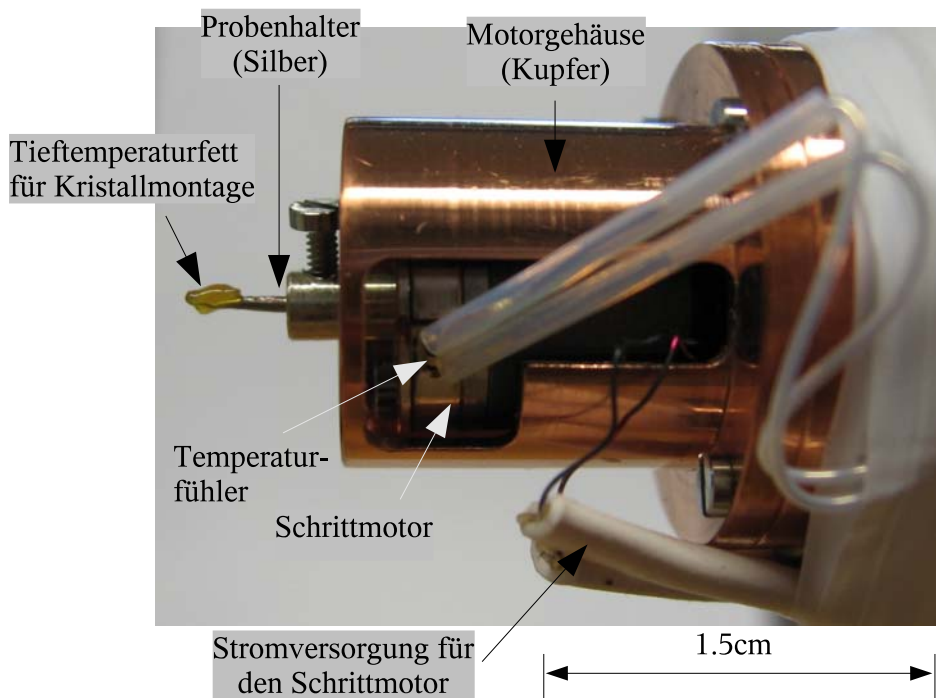


Abbildung 87: Detailansicht der Hubmotorkonstruktion der closed-cycle-Helium-Kühlung.

Nötig ist also ein Weg, bei dem die Probe aus dem Strahl gebracht werden kann, ohne die Probenkammer öffnen zu müssen. Dies wurde mit Hilfe eines

Mikroschrittmotors der Firma *AttocubeSystems* realisiert, der zwischen dem Kühlfinger des Cryostaten und der Probenhalterung angebracht wurde (siehe Abb. 87). Dieser Motor erlaubt es, den Kristall mit einer Genauigkeit von ± 0.1 nm (Herstellerangabe) zu positionieren. Dabei erfolgt der Hub über mehrere Piezokristalle, die von außen durch Anlegen einer Sägezahnspannung gleichförmig expandiert und kontrahiert werden können. Durch diesen Aufbau besteht nahezu kein direkter, wärmeleitender Kontakt zwischen dem Kühlfinger des Cryostaten und der Probenhalterung. Um trotzdem eine genügend gute Wärmeankopplung des Kristalls zu erreichen, wurde eine Kupferhülse konstruiert, die direkt an den Kühlfinger montiert wird und die eine Kontaktfläche für den eigentlichen Probenhalter bietet (siehe Abb. 87). Auf diese Weise können Temperaturen von 6 K an der Basisfläche des Probenhalters erreicht und über Wochen konstant gehalten werden.

Es sind nun zwei Messstrategien denkbar: Zum einen kann nach jedem Beugungsbild mit Probe zunächst der Kristall aus dem Röntgenstrahl gefahren werden und das entsprechende Untergrundbild aufgenommen werden. Dieser Ansatz ist allerdings problematisch, da durch das Verfahren des Kristalls der Kontakt des Probenträgers zu der wärmeabführenden Kupferhülse und damit zum Kühlfinger jeweils unterbrochen wird. Somit müsste nach jeder Untergrundmessung zunächst abgewartet werden, bis sich nach dem Verfahren des Kristalls in die Messposition das thermische Gleichgewicht wieder eingestellt hat. Dies wäre sehr zeitaufwändig und ist bei Messungen in der Nähe eines strukturellen Phasenüberganges zusätzlich problematisch, da hier zu großer Stress für den Kristall entstehen kann, wenn dieser regelmäßig über bzw. unter die Temperatur des Phasenübergangs aufgeheizt bzw. abgekühlt wird.

Bei der zweiten, einfacheren Messstrategie wird zunächst ein vollständiger Datensatz aufgenommen und anschließend der Kristall aus dem Strahl gefahren. Anschließend wird der gleiche Winkelbereich noch einmal ohne Probe durchlaufen und der Untergrund mit gleicher Belichtungszeit wie die Messdaten aufgenommen. Diese

Vorgehensweise bedingt, dass die Positioniergenauigkeit des Goniometers so hoch ist, dass beim Verfahren des Cryostaten um beispielsweise 180° in φ die Ausgangsposition wieder exakt reproduziert werden kann. Testmessungen zeigen, dass dies trotz des hohen Gewichtes der Kühleinheit der Fall ist.

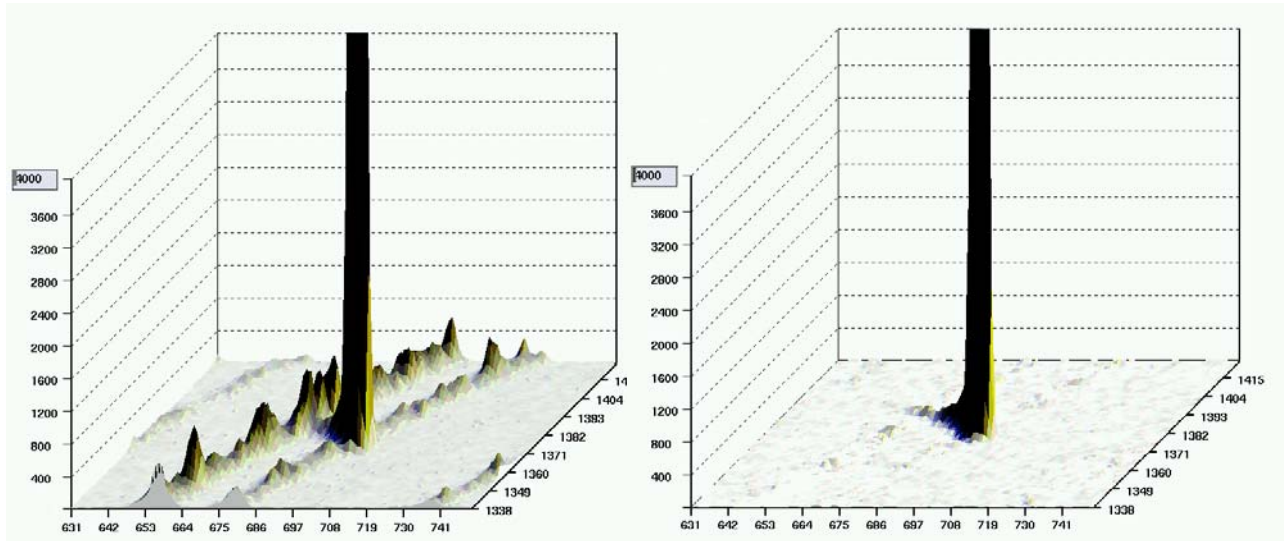


Abbildung 88: Vergleich des Untergrundes des (312)-Reflexes von CuV_2S_4 vor (links) und nach (rechts) der Subtraktion des Untergrundbildes. Beide Bilder sind auf eine maximale Intensität von 4000 *counts* skaliert.

Abb. 88 zeigt die Umgebung des (312)-Reflexes eines CuV_2S_4 Kristalls bei 60 K vor und nach dem Untergrundabzug. Vor dem Abzug (Abb. 88, links) erkennt man die deutlich modellierten Pulverringe der Berylliumhauben, während nach dem Abzug das Profil des Reflexfußes und der Signaluntergrund präzise bestimmbar sind. In Abb. 89 ist ein Profilschnitt eines Beugungsbildes entlang des Plattenradius vor- und nach dem Untergrundabzug gezeigt. Die maximale Untergrundintensität sinkt durch die Korrektur von ca. 400 *counts* auf etwa 36 *counts*.

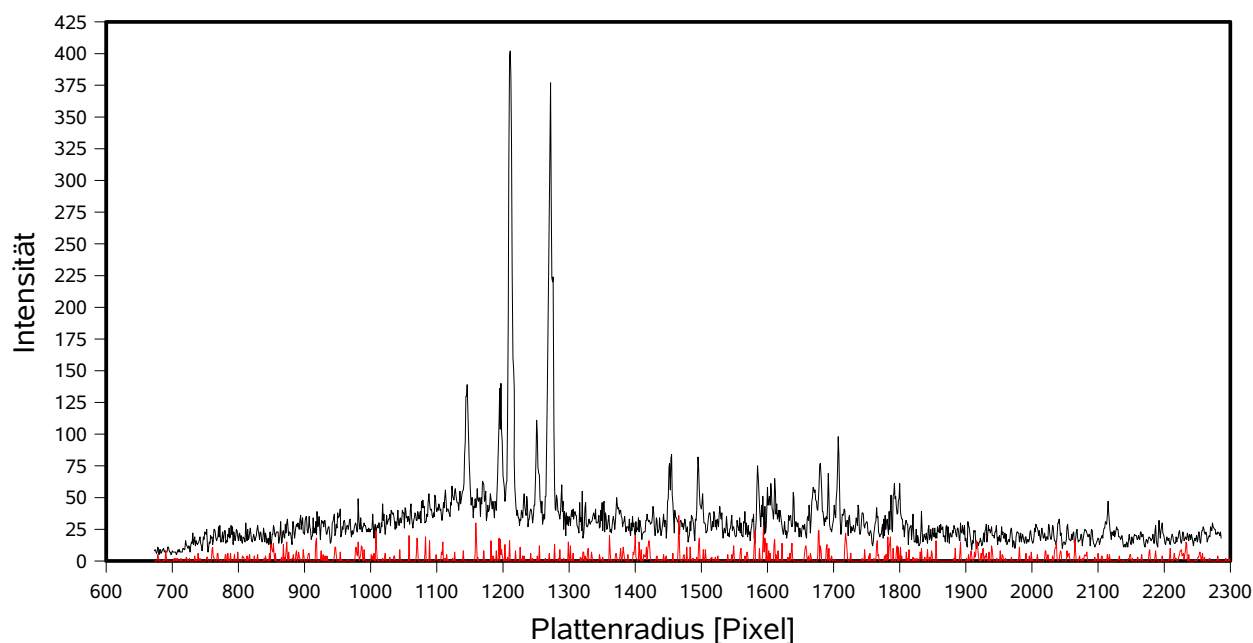


Abbildung 89: Profilschnitt der Untergrundintensität bei $2\theta = -20^\circ$ einer Leermessung (schwarz) und des korrigierten Bildes (rot). Der mittlere Untergrund der Leermessung bzw. des korrigierten Bildes beträgt ca. 32(2) counts, der Maximalwert 402 (36) counts; Drehanodenleistung 3 kW, 0.3mm Kollimator; 5 Minuten Belichtungszeit, $\Delta\phi = 2^\circ$. Werte des korrigierten Bildes jeweils in Klammern.

Anhand der so korrigierten Beugungsbilder lassen sich selbst schwache Effekte (wie z.B. Satellitenreflexe einer Überstruktur) problemlos beobachten, wie Testmessungen an einem CuV_2S_4 -Kristall zeigen.

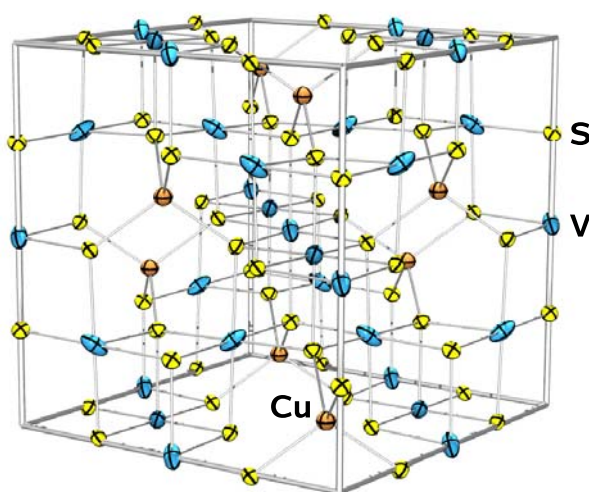


Abbildung 90: ORTEP-Darstellung der Struktur von CuV_2S_4 ($T = 298\text{K}$, 50% Ellipsoide).

Das Thiospinell CuV_2S_4 (siehe Abb. 90) zeigt Phasenübergänge bei 90, 75 und 50 K, bei denen sich eine CDW ausbildet, die zu einer inkommensurablen Modulation der Struktur führt [163,164]. Die dabei auftretenden Satellitenreflexe sind auf den untergrundkorrigierten Bildern deutlich zu erkennen (siehe Abb. 91). Auch in Bereichen, in denen ein solcher Satellitenreflex auf einem der Be-Pulverringe zu liegen kommt, kann die Reflexlage und -intensität nach erfolgter Korrektur noch präzise bestimmt werden.

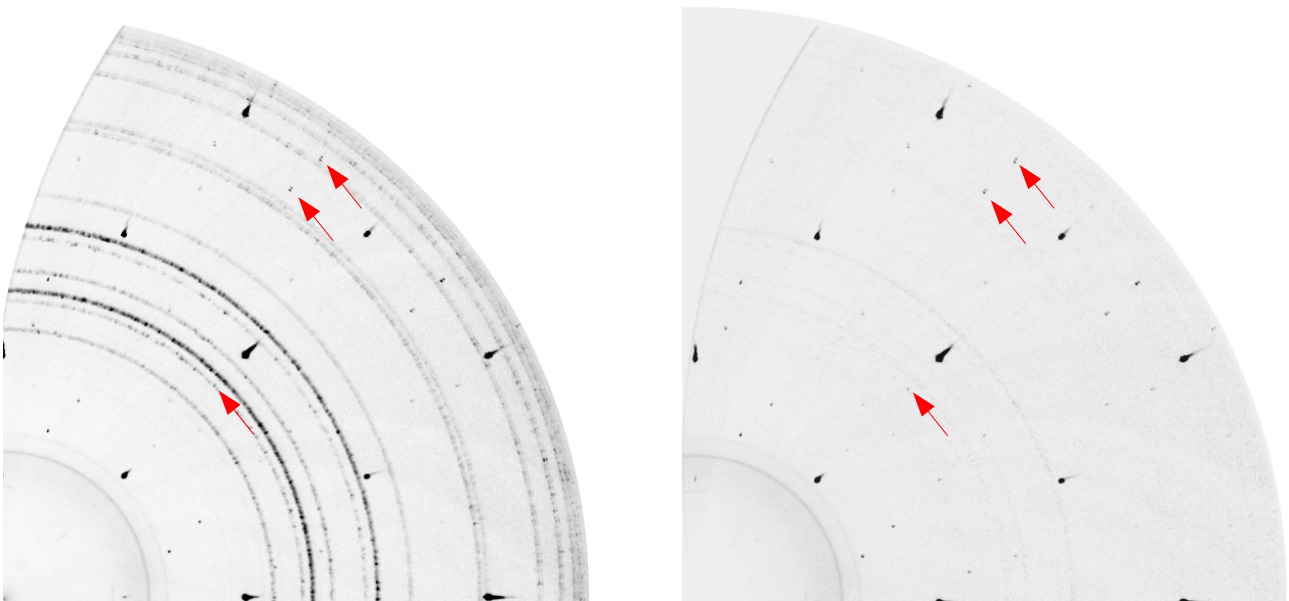


Abbildung 91: Ausschnitt aus einer Rekonstruktion der reziproken $hk0$ -Ebene von CuV_2S_4 aus 180 Einzelbildern (Scanbreite 1° ; Belichtungszeit 180s; $T=60$ K) vor (links) und nach dem Untergrundabzug (rechts). Die Bilder sind auf eine minimale bzw. maximale Intensität von 50 bzw. 400 *counts* skaliert. Die roten Pfeile markieren die Positionen einiger ausgewählter Überstrukturreflexe.

9.2 Modellsysteme MgH^+ 7 und CaH^+ 8

Die molekularen Strukturen von MgH^+ und CaH^+ wurden mit dem Programmsystem GAUSSIAN98 optimiert und molekulare Kraftfelder berechnet [165]. Dabei wurden Beckes drei-Parameter Hybridmethoden, zusammen mit den Korrelationsfunktionalen von Lee, Yang und Parr (B3LYP) verwendet [166,167]. Als Basissatz wurde der *polarized double- ξ* DZVP-DFT Basissatz mit folgendem Kontraktionsschema verwendet: (15s, 9p, 5d) zu [5s, 4p, 2d] für Ca, (12s, 6p, 1d) zu [4s, 3p, 1d] für Mg und (5s) zu [2s] für H [168]. Anhand einer *natural population* Analyse wurden natürliche Atomorbitale (NAOs) berechnet und für die Konstruktion von orthogonalisierten natürlichen Bindungsorbitalen (NBOs) verwendet. Dabei kam das in GAUSSIAN98 implementierte NBO-Programm zum Einsatz [165]. Die topologische Analyse der theoretischen Ladungsdichten $\rho(\mathbf{r})$ wurden mit dem Programmpaket AIMPAC und dem von Dr. Dmitry Shorokhov entwickelten NBO2WFN durchgeführt [169]. Isokonturoberflächendarstellungen des Laplaceoperators wurden mittels des XD-Programmpakets erstellt [170].

9.3 Pentakoordinierte d^0 -Komplexe

9.3.1 Röntgenbeugungsstudie von $(\text{CH}_3)_3\text{NbCl}_2$ 5

Datensammlung. Kristalle von 5 wurden durch langsames Abkühlen einer Pentan-Lösung erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse wurde eine gelbe Nadel der Größe $0.36 \times 0.14 \times 0.12$ mm ausgewählt und mit Hilfe eines perfluorierten Polyethers in einer dünnwandigen Glaskapillare (Wandstärke 0.01 mm) fixiert. Die Kapillare wurde anschließend mit einem Goniometerkopf auf ein STOE IP-Detektorsystem montiert. Die Probe wurde mit einer flüssig Stickstoffkühlung (Oxford Cryostream) bei einem mittleren Temperaturgradienten von -1 K min^{-1} innerhalb von 1.5 h auf 193(1)K abgekühlt. Alle Voruntersuchungen und die finale Datensammlung erfolgte mit MoK_α Strahlung ($\lambda=0.71073$ Å) einer mit 50 kV und 80 mA betriebenen Drehanode (NONIUS FR591), monochromatisiert an einem Graphit Presskristall. Die Datensammlung erfolgte mit 1° φ -scans ($0^\circ < \varphi < 300^\circ$) bei einem Detektorabstand von 60 mm; die Messzeit betrug insgesamt 36h. Während dieser Zeit wurde keine nennenswerte Veränderung der mittleren Intensitäten durch Kristallzersetzung und/oder Absorption beobachtet.

Datenreduktion. Die finalen kristallographischen Parameter sind Tabelle 23 zu entnehmen. Der finale Datensatz bestand aus 5144 Reflexen [$6.3^\circ < 2\theta < 55.3^\circ$, h : (-9/9); k : (-9/9); l : (-10/10)]. Die Elementarzelle wurde durch eine *least-square* Verfeinerung von 2688 Reflexpositionen mit $I/\sigma(I) > 29.7$ ($0^\circ < \varphi < 300^\circ$, $18.5^\circ < 2\theta < 55.7^\circ$) mittels des Programms CELL bestimmt [171]. Aufgrund einer zweiten Zwillingsdomäne wurden 39 übergelaufene und 357 überlappende Reflexe mittels des Programms TWIN aus dem Datensatz entfernt [171]. Die Daten wurden bezüglich Polarisations- und anormaler Dispersionseffekte korrigiert. Schließlich wurden 4836 Reflexe zu 352 unabhängigen Reflexen (306 mit $I > 2\sigma(I)$) gemittelt; $R_{\text{int}} = \sum |F_{\text{O}}^2 - F_{\text{gemittelt}}^2| / \sum F_{\text{O}}^2 = 0.044$.

<i>Kristallparameter:</i>	
Empirische Formel:	C ₃ H ₁₂ NbCl ₂
Formelgewicht [a.m.u.]:	208.91
Kristallform und -farbe:	Nadel; gelb
Kristallsystem:	hexagonal
Raumgruppe:	<i>P</i> 6 ₃ <i>mc</i> (Int. Tab. Nr.: 186)
<i>a</i> [Å]:	7.4356(5)
<i>c</i> [Å]:	8.1081(5)
<i>V</i> [Å ³]:	388.22(4)
<i>Z</i> :	2
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]:	1.787
<i>F</i> (000):	204
μ [mm ⁻¹]	21.3
Messparameter:	
Gerät:	IPDS 1, (STOE)
λ [Å]:	0.71073
Temperatur [K]:	193(1)
Scanzeit [s]:	180
Scanbreite; Scanmodus:	1°; φ - Scans
Gemessene Reflexe:	5114
Unabhängige Reflexe:	352

Tabelle 23: Kristallographische Daten und Messparameter von 5.

Strukturlösung und Verfeinerung. Die Struktur wurde unter Verwendung des Programms SIR92 mittels direkter Methoden gelöst [172]. Die finale Verfeinerung von 24 Parametern konvergierte mit $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o| = 0.018$, $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2) / \sum wF_o^4]^{1/2} = 0.045$, $Goof = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (NO - NP)]^{1/2} = 1.11$. Dabei wurden für alle Schweratome die Atompositionen und anisotrope atomare

Auslenkungsparameter frei verfeinert; alle Wasserstoffatome konnten mittels Differenzfouriertechniken lokalisiert und mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert werden. Die Restelektronendichte betrug nach dem letzten Verfeinerungszyklus ($Shift/Error < 0.001$) $+0.36/-0.26 \text{ e\AA}^{-3}$.

Das Gewichtungsschema wurde zu $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (0.0314P)^2$ mit $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ angenommen.

9.3.2 DFT-Rechnungen

Die molekularen Strukturen von Me_3NbCl_2 und Me_2NbCl_3 wurden mit dem Programmsystem GAUSSIAN98 optimiert und molekulare Kraftfelder berechnet [165]. Dabei kam das B3LYP-Funktional zum Einsatz [166,167]. Als Basissatz wurde der *polarized double- ξ* DZVP-DFT Basissatz mit folgendem Kontraktionsschema verwendet: (18s, 12p, 9d) zu [6s, 5p, 3d] für Nb, (12s, 8p, 1d) zu [4s, 3p, 1d] für Cl, (9s, 5p, 1d) zu [3s, 2p, 1d] für C und (5s) zu [2s] für H [168]. Anhand einer *natural population* Analyse wurden natürliche Atomorbitale (NAOs) berechnet und für die Konstruktion von orthogonalisierten natürlichen bindungsorbitalen (NBOs) verwendet. Dabei kam das in GAUSSIAN98 implementierte NBO-Programm zum Einsatz [165]. Die topologische Analyse der theoretischen Ladungsdichten $\rho(\mathbf{r})$ wurden mit dem Programmpaket AIMPAC und dem von Dr. Dmitry Shorokhov entwickelten NBO2WFN durchgeführt [169]. Isokonturoberflächendarstellungen des Laplaceoperators wurden mittels des XD-Programmpakets erstellt [170]. Die Festkörperstruktur von Me_3NbCl_2 wurde mit PBEPBE/LANL2DZ und dem in GAUSSIAN03 implementierten PBC-Algorithmus von Kudin und Scuseria optimiert [173,174,175,176].

9.4 Rheniumverbindungen

9.4.1 DFT-Rechnungen

Die Geometrieoptimierung von **19** (C_s -Symmetrie), sowie von **17**, **17⁻** und **18** wurden mit dem B3LYP-Dichtefunktional und dem LANL2DZ ECP-Basisatz mit folgendem Kontraktionsschema durchgeführt: (4s) zu [2s] für H, (10s,5p) zu [3s,2p] für C, (10s,5p) zu [3s,2p] für O und (5s,6p,3d) zu [3s,3p,2d] für die Rhenium $5s^25p^65d^56s^2$ Valenzschalen. Die inneren Schalen wurden durch die von Hay und Wadt veröffentlichten RECPs beschrieben [166,167,175].

Für alle übrigen theoretischen Studien an den Rheniumverbindungen **9** bis **24** wurde das PBEPBE-Funktional und der CRENBL ECP-Basisatz für Re sowie ein standard 3-21G Basisatz für C, H und O verwendet [173,174,177,178,179]. Die Valenz am Re umfasst dabei die $5s^25p^65d^56s^2$ -Schalen, die mit einem unkontrahierten Satz von (5s, 5p, 4d)-Funktionen beschrieben wurden. Die inneren Schalen wurden durch den RECP von Ross *et al.* beschrieben [177].

Für die Geometrieoptimierungen kam ausschließliche das Programmpaket GAUSSIAN03 zum Einsatz, für die zweidimensionalen Modellsysteme wurden periodische Randbedingungen verwandt, wie sie in GAUSSIAN03 implementiert sind [176]. Für die topologische Analysen der Elektronendichte von **20**, **23** und **24** wurden single-point SCF-Rechnungen mit dem Programm CRYSTAL03 auf den zuvor optimierten Strukturen durchgeführt [180]. Die Berechnung der Dichten auf Datengrids für die topologische Analyse (Schrittweite 0.01 a.u.) erfolgte mittels des Programnteils PROPERTIES des CRYSTAL03 Paketes [180]. Aus diesen wurde mit einem vom M. Presnitz am Lehrstuhl entwickelten MATHEMATICA-Skript $L(\mathbf{r})$ numerisch bestimmt [181]. Die Visualisierung der so erhaltenen Grids von $L(\mathbf{r})$ erfolgte mittels des Programms VMD, in dem die Größen der lokalen Ladungskonzentrationen graphisch bestimmt wurden [182].

9.5 Nickel Olefinkomplexe

9.5.1 Röntgenbeugungsstudie von $(C_2H_4Ni\{(Me_3C)P(CH_2)_2P(CMe_3)\})_3$ 30

Datensammlung. Es wurde ein gelber Kristall der Größe 0.64 x 0.56 x 0.46 mm ausgewählt und mit Hilfe eines perfluorierten Polyethers in einer dünnwandigen Glaskapillare (Wandstärke 0.01 mm) fixiert. Die Kapillare wurde anschließend mit einem Goniometerkopf auf einem Vierkreisdiffraktometer (Nonius MACH3) mit CCD Detektorsystem (Nonius Kappa-CCD) montiert. Die Probe wurde mit einer flüssig Stickstoffkühlung (Oxford Cryostream) bei einem mittleren Temperaturgradienten von -1K/min innerhalb von 2.5 h auf 110 K abgekühlt. Alle Voruntersuchungen und die finale Datensammlung erfolgte mit MoK_α Strahlung ($\lambda=0.71073$ Å) einer mit 50 kV und 60 mA betriebenen Drehanode (NONIUS FR591) mit Graphitmonochromator vermessen. Für die Daten bei niedrigen Beugungswinkeln wurden drei φ -Scansets (insgesamt 540 Frames) bei einem Winkel Θ von 0.0, 10.0 und -10.0° mit einer Belichtungszeit von 15, 30 und 80 Sekunden pro Frame aufgenommen, sowie sieben ω -Scansets (insgesamt 699 Frames) bei $\Theta=-17.0 - 16.3^\circ$ mit einer Belichtungszeit von 15 und 80 Sekunden pro Frame. Für die Hochwinkeldaten wurden fünf ω -Scansets (insgesamt 625 Frames) bei $\Theta=-40.3$ und 40.0° mit einer Belichtungszeit von 160 Sekunden pro Frame, sowie zusätzlich zehn ω -Scansets (778 Frames insgesamt) bei $\Theta=-30.2^\circ$ durchgeführt [183].

Datenreduktion. Die kristallographischen Parameter sind Tabelle 24 zu entnehmen. Eine erste Orientierungsmatrix wurde anhand der ersten zehn Frames des ersten Scansets ermittelt und im Zuge der Datenintegration der einzelnen Datensätze verfeinert. Die Bestimmung der finalen Zellkonstanten erfolgte anhand von 65900 Reflexpositionen. Die Reflexintensitäten wurden zunächst im Programm „Scalepack“ [„Decay“] [184] unter Verwendung eines stark eingeschränkten Skalierungsparameters (0.001) korrigiert, um mögliche Strahlinhomogenitäten und eine mögliche partielle Zersetzung des Kristalls während der Messung auszugleichen. Schließlich wurde mittels des Programms „Sortav“ eine

Absorptionskorrektur durchgeführt ($T_{\min} = 0.605$, $T_{\max} = 0.654$) und äquivalente Reflexe gemittelt [185]. Nachdem 4313 Reflexe als statistisch signifikant falsch ausgeschlossen wurden, wurden 262409 Reflexe mit einem internen Mittelungswert von $R_{\text{int}}(F) = 0.0365$ zu 31967 unabhängigen Reflexen gemittelt. Der erhaltene Datensatz war innerhalb des Auflösungsbereiches $4.1^\circ < 2\theta < 115.8^\circ$ ($\sin\theta/\lambda < 1.192 \text{ \AA}^{-1}$) zu 99.7% vollständig.

<i>Kristallparameter:</i>	
Empirische Formel:	$\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{NiP}_2$
Formelgewicht [a.m.u.]:	405.20
Kristallform und -farbe:	quaderförmig; gelb
Kristallsystem:	monoklin
Raumgruppe:	$P2_1/n$ (Int. Tab. Nr.: 14)
$a[\text{\AA}]$:	8.1610(1)
$b[\text{\AA}]$:	19.7390(1)
$c[\text{\AA}]$:	14.5160(1)
$\beta[^\circ]$:	104.8640(4)
$V[\text{\AA}^3]$:	2260.13(2)
Z :	4
$\rho_{\text{ber.}} [\text{g cm}^{-3}]$:	1.191
$F(000)$:	888
$\mu [\text{mm}^{-1}]$:	0.999
Messparameter:	
Gerät:	MACH3; Kappa-CCD-Detektor (Nonius)
$\lambda [\text{\AA}]$:	0.71073
Temperatur [K]:	110(1)
Scanzeit [s]:	15; 30; 80; 160
Scanbreite; Scanmodus:	1° ; φ - und ω -Scans
Gemessene Reflexe:	262409
Unabhängige Reflexe:	31967

Tabelle 24: Kristallographische Daten und Messparameter von **30**.

IAM- und Multipolverfeinerung der experimentellen Ladungsdichte. Zunächst wurde eine Verfeinerung nach dem IAM-Ansatz durchgeführt, in der die Ladungsdichte um die einzelnen Atome als kugelsymmetrisch betrachtet wird. Dabei wurden alle nicht-Wasserstoffatome mit anisotropen, alle Wasserstoffatome mit isotropen Temperaturfaktor versehen, wobei alle Wasserstoffatome durch Differenz-Fouriersynthese lokalisiert werden konnten. Die isotropen Temperaturfaktoren für die Wasserstoffatome wurden vom jeweiligen Kohlenstoffatom abgeleitet ($U_H = 1.5 U_{C,sp^3}$, $U_H = 1.2 U_{C,sp^2}$). Die Verfeinerung konvergierte schließlich mit $R_1 = 0.0379$, $wR_2 = 0.0585$ und $Goof = 0.938$ für 18930 Reflexe mit $\sin \Theta/\lambda < 1.00 \text{ \AA}^{-1}$ und 340 Parametern.

Im Anschluss wurde eine Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket „XD“ durchgeführt, mit dem die Abweichung der atomaren Elektronendichte von der Kugelsymmetrie adäquat beschrieben und damit die Voraussetzung für eine Analyse der Topologie nach Bader geschaffen werden kann [170].

Nach der von Stewart vorgeschlagenen Methode [186] kann die Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ eines Kristalls durch eine Summe über asphärische Pseudoatome an den Kernpositionen $\{\mathbf{R}_j\}$ beschrieben werden:

$$\rho(r) = \sum_j \rho_j(r - R_j) \quad (4)$$

Basierend auf dem von Hansen und Coppens [6] vorgestellten Multipolformalismus können die Pseudoatomdichten $\rho_j(r - R_j)$ in Form von Multipolen entwickelt werden:

$$\rho_j(r_j) = P_c \rho_c(r_j) + \kappa'^3 P_v \rho_v(\kappa', r_j) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l_{max}}^{+l_{max}} \kappa'^3 P_{lm} R_l(\kappa'', r_j) P_{lm}(\theta_j, \phi_j) \quad (5)$$

Dabei stellen die beiden ersten Terme das sog. κ -Modell dar, durch welches eine Trennung von Rumpf- und Valenzelektronendichten erfolgt. Durch das Einführen

der Besetzungsfaktoren P_c und P_v und gleichzeitig des radialen Skalierungsfaktors κ kann die elektronische Besetzung der Valenzschale individuell für jedes Atom angepasst werden. Dadurch wird z.B. die Beschreibung von Dipolmomenten möglich. Der dritte Term in (5) führt schließlich asphärische Dichtebeiträge ein, die durch die Produkte von normierten, knotenfreien Dichtefunktionen des Slater-Typs $R_l(\kappa'', r)$ und den θ und ϕ abhängigen Dichtefunktionen $P_{lm}(\theta_j, \phi_j)$ beschrieben werden. Ein zusätzlicher κ'' Parameter erlaubt die radiale Skalierung der einzelnen *Multipole* unabhängig vom Skalierungsfaktor κ' der Rumpfelektronendichte. Die radialen Funktionen $R_l(\kappa'', r)$ leiten sich dabei von den Eielektronenwellenfunktionen des Wasserstoffatoms ab:

$$R_l(r) = \kappa'^3 \frac{\zeta_l^{n_l+3}}{(n_l+2)!} (\kappa'' r)^{n_l} e^{(-\kappa'' \zeta_l r)} \quad (6)$$

Die Dichtefunktionen $P_{lm}(\theta_j, \phi_j)$ leiten sich aus den in der Quantenmechanik verwendeten Kugelflächenfunktionen $Y_{l,m}$ ab. Dort beschreiben sie die Winkelabhängigkeit der Atomorbitale des Wasserstoffatoms.

Mit einem modifizierten Normierungsfaktor $N'_{l,m}$ ergeben sie sich zu

$$P_{lm}(\theta_j, \phi_j) = N'_{l,m} P_l^{|m|} \cos \theta \begin{cases} \cos(m\phi) & \text{für } m \geq 0 \\ \sin(m\phi) & \text{für } m < 0 \end{cases} \quad (7)$$

Dabei wird die Normierung so gewählt, dass bei Integration über das Volumenelement $d\Omega$ im θ - ϕ -Raum gilt:

$$\int |d_{l,m}| d\Omega = \begin{cases} 1 & \text{für } l=0 \\ 2 & \text{für } l>0 \end{cases} \quad (8)$$

Mit dieser Normierung ist sichergestellt, dass für $l>0$ der entsprechende Besetzungsfaktor $P_{l,m}$ die Zahl der Elektronen angibt, die vom Bereich mit negativem zum Bereich mit positivem Vorzeichen verschoben werden. Für den zusätzlichen

Monopol P_{00} entspricht eine Population von 1 einer Besetzung mit einem Elektron. In der Verfeinerung des hierbei besten benutzten Modells wurden für die Phosphoratome und alle Kohlenstoffatome außer den beiden olefinischen Atomen C1 und C2 Multipolsätze bis zum Oktupol-Niveau ($l_{max}=3$) verwendet. Für das Nickelatom sowie den beiden Kohlenstoffatomen C1 und C2 wurden zusätzliche Hexadecapole ($l_{max}=4$) verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden neben einem Monopol mit einem zusätzlichen, bindungsgerichteten Dipol ($l_{max}=1$) versehen. Die Rumpf- und kugelsymmetrische Valenzdichte wurde mit Hilfe atomarer Hartree-Fock-Wellenfunktionen nach Su und Coppens beschrieben, die auf Basisfunktionen des Slater-Typs beruhen [187]. Die Radialfunktionen der Valenzdeformationsdichten waren einfache Slater-Funktionen.

Während der Verfeinerung wurden die Wasserstoffatompositionen [$r(\text{C}_{sp^2}\text{-H}) = 1.094 \text{ \AA}$, $r(\text{C}_{sp^3}\text{-H}) = 1.100 \text{ \AA}$] und ihre isotropen Temperaturparametern (abgeleitet vom IAM-Modell, s.o.) fixiert. Die thermischen Parameter und Atompositionen der Schweratome wurden frei verfeinert.

Um die Zahl der zu verfeinernden Multipolparameter zu reduzieren, wurden jeweils die Kohlenstoffatome der *tert*-butyl-Gruppen C5-C8 mit den entsprechenden Kohlenstoffatomen der anderen drei *tert*-butyl-Gruppen (C9-C12, C13-C16 und C17-C20) als chemisch äquivalent angenommen. Darüber hinaus wurden jeweils die Wasserstoffatome (i) der Methylgruppen, (ii) der CH_2CH_2 Einheit (H3a, H3b, H4a, H4b) und (iii) des Olefinfragments (H1a, H1b, H2a, H2b) als äquivalent betrachtet. Zusätzlich wurde eine lokale C_3 Pseudosymmetrie für die Kohlenstoffatome der Methylgruppen (C6, C7, C8, C10, C11, C12, C14, C15, C16, C18, C19, C20) eingeführt. Für das Nickelatom wurde eine lokale zweizählige Achse angenommen, so dass die Atome P1, P2 und C3, C4 jeweils äquivalent sind. In Abb. 92 sind schematisch die lokalen Koordinatensysteme der einzelnen Atome dargestellt die bei der Verfeinerung zum Einsatz kamen.

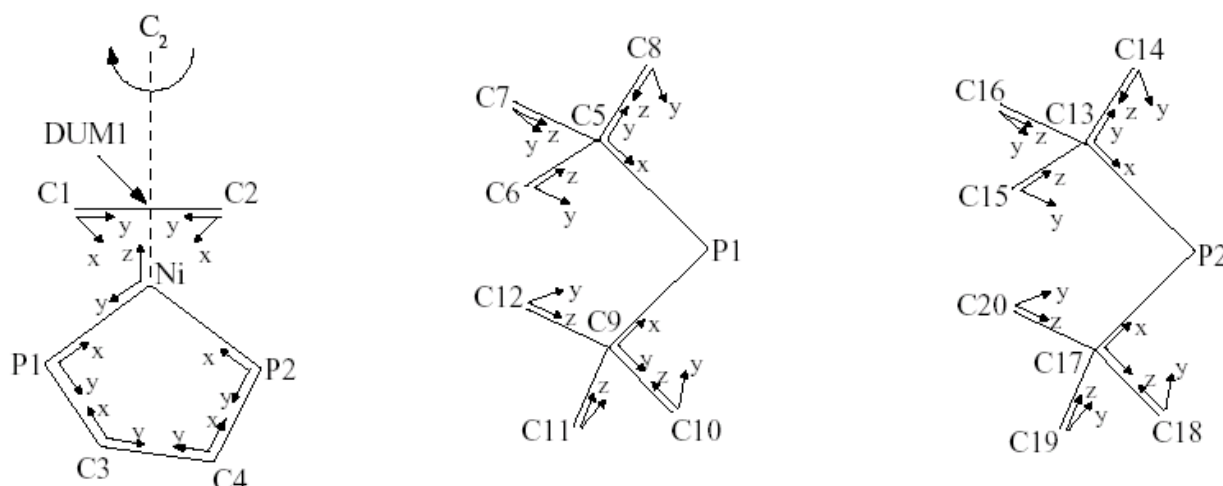


Abbildung 92: Lokale Koordinatensysteme für **30** vor der Orthonormalisierung.

Die lokalen Koordinatensysteme werden durch die beiden Basisvektoren $\vec{v}_1 = (r_0 - r)$ und $\vec{v}_2 = (r_2 - r_1)$ definiert. Der dritte Basisvektor $\vec{v}_3 = (\vec{v}_1 \times \vec{v}_2)$ wird als orthogonal zu der von \vec{v}_1 und \vec{v}_2 aufgespannten Ebene angenommen. Schließlich wird eine (wenn nicht anders spezifiziert rechtshändige) orthogonalisierte Basis e_{ax1} , e_{ax2} , e_{ax3} konstruiert, wobei gilt:

$$e_{ax1} = \frac{\vec{v}_1}{|\vec{v}_1|} ; e_{ax2} = \frac{\vec{v}_3 \times \vec{v}_1}{|\vec{v}_3 \times \vec{v}_1|} ; e_{ax3} = \frac{\vec{v}_3}{|\vec{v}_3|}$$

Definitionen von \vec{v}_1 und \vec{v}_2 :

Ni [z Achse: Ni \rightarrow DUM1; y Achse: Ni \rightarrow P1; rechtshändig], P1 [x Achse: P1 \rightarrow Ni; y Achse: P1 \rightarrow C(3); rechtshändig], P2 [x Achse: P2 \rightarrow Ni; y Achse: P2 \rightarrow C4; rechtshändig], C1 [x Achse: C1 \rightarrow Ni; y Achse: C1 \rightarrow C2; rechtshändig], C2 [x Achse: C2 \rightarrow Ni; y Achse: C2 \rightarrow C1; rechtshändig], C3 [x Achse: C3 \rightarrow P1; y Achse: C3 \rightarrow C4; rechtshändig], C4 [x Achse: C4 \rightarrow P2; y Achse: C4 \rightarrow C3; rechtshändig]. Für Ni liegt die z-Achse entlang der pseudo-zweizähligen Achse. C5 [x Achse: C5 \rightarrow P1; y Achse: C5 \rightarrow C8; rechtshändig], C6 [z Achse: C6 \rightarrow C5; y Achse: C6 \rightarrow P1; rechtshändig], C7 [z Achse: C7 \rightarrow C5; y Achse: C7 \rightarrow P1; rechtshändig], C8 [z Achse: C8 \rightarrow C5; y Achse: C8 \rightarrow P1; rechtshändig], C9 [x Achse: C9 \rightarrow P1; y Achse: C9 \rightarrow

C10; linkshändig], C10 [z Achse: C10→ C9; y Achse: C10→ P1; linkshändig], C11 [z Achse: C11→ C9; y Achse: C11→ P1; linkshändig], C12 [z Achse: C12→ C9; y Achse: C12→ P1; linkshändig], C13 [x Achse: C13→ P2; y Achse: C13→ C14; rechtshändig], C14 [z Achse: C14→ C13; y Achse: C14→ P2; rechtshändig], C15 [z Achse: C15→ C13; y Achse: C15→ P2; rechtshändig], C16 [z Achse: C16→ C13; y Achse: C16→ P2; rechtshändig], C17 [x Achse: C17→ P2; y Achse: C17→ C18; linkshändig], C18 [z Achse: C18→ C17; y Achse: C18→ P2; linkshändig], C19 [z Achse: C19→C17; y Achse: C19→ P2; linkshändig], C20 [z Achse: C20→ C17; y Achse: C20→ P2; linkshändig]. Für die Kohlenstoffatome C6, C7, C8, C10, C11, C12, C14, C15, C16, C18, C19 und C20 ist die z-Achse jeweils entlang der pseudo-dreizähligen Achse angeordnet.

Für alle chemisch nicht-äquivalenten Schweratome wurde ein radialer Skalierungsfaktor κ' für die sphärische Valenzdichte verfeinert; Wasserstoffatome wurden mit einem festen κ' von 1.20 versehen. Zusätzlich wurde für das Nickelatom und die beiden Phosphoratome ein zusätzlicher Skalierungsparameter κ'' für die asphärische Valenzdichte unter Verwendung aller Daten verfeinert. Die so erhaltenen Werte für κ' und κ'' wurden dann für den finalen Verfeinerungszyklus mit den Daten bis $\sin\theta/\lambda < 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ fixiert. Das Molekül wurde während aller Verfeinerungsschritte neutral gehalten.

Die finalen Gütegrade betrugen $R_1=0.0174$, $wR=0.0205$ und $GooF = 0.7392$ für 15032 Reflexe (unter Berücksichtigung des Kriteriums $F_o > 2\sigma(F_o)$; $\sin\theta/\lambda < 1.0 \text{ \AA}^{-1}$) und 317 Parameter ($N_{\text{Ref.}}/N_{\text{Par.}} = 47$); die finalen Kappa- und Multipolbesetzungsparameter können dem tabellarischen Anhang (A1) entnommen werden.

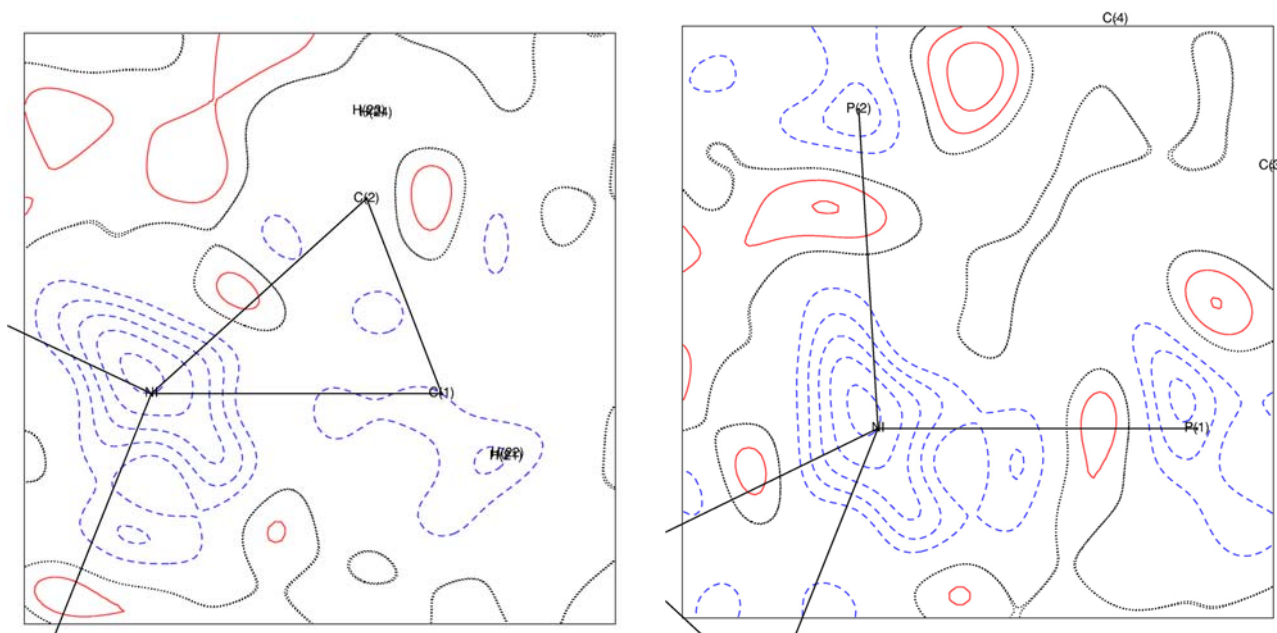


Abbildung 93: Restelektronendichten nach der Multipolverfeinerung von **30** in der NiC1C2-Ebene (links) und der NiP1P2-Ebene (rechts); $\sin\theta/\lambda < 0.8\text{\AA}^{-5}$; positive Konturwerte sind durch durchgezogene, 0 als gepunktete und negative Werte durch gestrichelte Linien dargestellt.

Die im finalen Verfeinerungszyklus maximal/minimal gefundenen Restelektronendichten betrugen $+0.10\text{ e\AA}^3$ und -0.32 e\AA^3 (für $\sin\theta/\lambda < 0.8\text{ \AA}^{-1}$); die entsprechenden Differenzfourierkarten (Abb. 93) zeigen keine signifikanten Merkmale. Der Hirschfeld-Bindungstest zeigte schließlich, dass für alle Schweratome die Unterschiede in den quadratisch gemittelten Schwingungsamplituden der jeweiligen Bindungspartner innerhalb der von Hirschfeld vorgeschlagenen Grenze von $1.0 \cdot 10^{-3}\text{ \AA}^2$ liegen [188].

Analyse der Topologie der Elektronendichte. Für die Analyse der Topologie der experimentellen Ladungsdichte wurde unter Verwendung des im „XD“-Programmpaket implementierten Newton-Raphson-Algorithmus nach kritischen Punkten in $\rho(\mathbf{r})$ gesucht [170]. Die Lokalisierung kritischer Punkte in $L(\mathbf{r})$ erfolgte mittels graphischer Methoden. Dazu wurde im Programm „XDGRAPH“ in einer Isokonturoberflächendarstellung von $L(\mathbf{r})$ der Isokonturwert in 0.01 e\AA^{-5} Schritten variiert, um den jeweiligen Maximalwert der (3,-3) kritischen Punkte zu bestimmen.

9.5.2 DFT-Rechnungen

Alle theoretischen Studien wurden mit dem B3LYP-Dichtefunktional und einem standard *triple- ξ plus polarisation* Basissatz (6-311G(d)) unter Verwendung des Programmpakets GAUSSIAN03 durchgeführt [166,167,176,189,190]. Die topologische Analyse der theoretischen Elektronendichten $\rho(\mathbf{r})$ erfolgten mittels des Programmpakets AIMPAC [169]. Ein Vergleich der aus Experiment und Theorie erhaltenen topologischen Parameter findet sich im tabellarischen Anhang A2.

9.6 Mn(η^2 -SiH)-Komplexe

9.6.1 Röntgenbeugungsstudie von $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2\text{HSiFPh}_2$ 36

Datensammlung. Es wurde ein gelber Kristall der Größe 0.23 x 0.48 x 0.68 mm ausgewählt und mit Hilfe eines perfluorierten Polyethers in das Innere einer Glaskapillare mit 0.01 mm Wandstärke geklebt und mittels eines Goniometerkopfes auf einem Nonius Kappa-CCD Detektorsystem montiert. Die Probe wurde mit einem Oxford Cryostream System innerhalb von 1.5 Stunden mit einem mittleren Temperaturgradienten von -2 K/min auf 120 K abgekühlt. Alle Voruntersuchungen und die finale Datensammlung erfolgten mit an einem Graphitkristall monochromatisierten MoK_α Strahlung ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$) einer Nonius FR591 Drehanode (50 kV/60 mA).

Die Datensammlung erfolgte mittels $1^\circ \varphi$ - und ω -Scans bei einem Kristall-Detektorabstand von 40 mm. Die Daten bei niedrigen Beugungswinkeln wurden in elf Scansets (2625 Bilder insgesamt) in einem Winkelbereich θ von 0.0 bis -17.0° mit einer Belichtungszeit zwischen 12 und 150 Sekunden pro Frame aufgenommen. Für die Hochwinkeldaten wurden sieben Scansets (1085 Bilder insgesamt) mit einer

Belichtungszeit von 200 Sekunden pro Frame bei $\Theta = -35^\circ$ und 250 Sekunden pro Frame bei $\Theta = 30^\circ$ aufgenommen [183].

Datenreduktion. Die Kristalldaten von **36** sind Tabelle 25 zu entnehmen. Eine vorläufige Orientierungsmatrix wurde anhand von 10 Bildern des ersten Scansets ermittelt und während der Integration der finalen Datensätze verfeinert. Die finale Elementarzelle wurde anhand von 58586 Reflexpositionen bestimmt. Die Reflexintensitäten wurden zunächst im Programm „Scalepack“ unter Verwendung eines stark eingeschränkten Skalierungsparameters (0.002) korrigiert, um mögliche Strahlinhomogenitäten und eine mögliche partielle Zersetzung des Kristalls während der Messung auszugleichen [184]. Symmetrieäquivalente und mehrfach gemessene Reflexe wurden im Programm „Sortav“ gemittelt [185]. Nachdem 689 Reflexe als statistisch fehlerhaft und 8548 symmetrieverbotene Reflexe verworfen wurden, betrug der interne Mittelungswert $R_{\text{int}}(F) = 0.037$ für die Mittelung von 177684 zu 19436 unabhängige Reflexen. Dieser Datensatz war in einem Winkelbereich von $6.4^\circ < 2\Theta < 104.1^\circ$ ($\sin\Theta/\lambda < 1.11 \text{ \AA}^{-1}$) zu 96% vollständig.

<i>Kristallparameter:</i>	
Empirische Formel:	MeC ₅ H ₄ Mn(CO) ₂ HSiFPh ₂
Formelgewicht [a.m.u.]:	392.37
Kristallform und -farbe:	Fragment; gelb
Kristallsystem:	monoklin
Raumgruppe:	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Int. Tab. Nr.: 14)
<i>a</i> [Å]:	16.226(8)
<i>b</i> [Å]:	7.032(3)
<i>c</i> [Å]:	20.203(14)
β [°]:	128.55(3)
<i>V</i> [Å ³]:	1802.8(19)
<i>Z</i> :	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]:	1.446(2)
<i>F</i> (000):	808
μ [mm ⁻¹]	0.82
Messparameter:	
Gerät:	MACH3; Kappa-CCD-Detektor (Nonius)
λ [Å]:	0.71073
Temperatur [K]:	120(1)
Scanzeit [s]:	12; 150; 200; 250
Scanbreite; Scanmodus:	1°; φ - und ω -Scans
Gemessene Reflexe:	177684
Unabhängige Reflexe:	19436

Tabelle 25: Kristallographische Daten und Messparameter von **36**.

IAM- und Multipolverfeinerung der experimentellen Ladungsdichte. Zunächst wurde eine Verfeinerung nach dem IAM-Modell vorgenommen, bei der alle Atome als kugelsymmetrisch angenommen werden. Dabei wurden anisotrope thermische Parameter eingeführt, um die thermische Bewegung aller nicht-Wasserstoffatome zu beschreiben. Anisotrope thermische Parameter für die Wasserstoffatome wurden einer Neutronenbeugungsstudie aus der Literatur entnommen und für den Verlauf

der Verfeinerungen fixiert [149]. Die Verfeinerung konvergierte schließlich mit $R_1 = 0.0334$ [$F_0 > 4\sigma(F_0)$], $wR_2 = 0.0978$ und $GooF=1.047$ für 19436 Reflexe und 226 Parameter. Anschließend wurde ein auf dem Multipolmodell-Formalismus von Hansen und Coppens (siehe Abschnitt 9.2.1) basierendes Modell mit Hilfe des Programms „XD“ verfeinert [170]. Die Verfeinerung des finalen Modells wurde mit einer Multipolentwicklung bis zu Hexadecapolen ($l_{\max}=4$) für Mn und Si und bis zu Octupolen ($l_{\max} = 3$) für C, F und O Atome durchgeführt. Für die Wasserstoffatome wurde ein bindungsgerichteter Dipol ($l_{\max} = 1$) eingeführt, zwei Dipole wurden am Wasserstoffatom der Mn(η^2 -SiH)-Einheit verfeinert. Die Definitionen der lokalen Koordinatensysteme sind Tab. A5 im Anhang zu entnehmen.

Die Rumpf- und sphärisch-symmetrischen Elektronen wurden mittels atomaren Roothaan-Hartree-Fock (RHF) Wellenfunktionen von Clementi und Roetti beschrieben, die über Slater-Typ Basis Funktionen (STO) entwickelt wurden [191]. Die Radialfunktionen der Deformationsdichte waren von single- ξ Qualität. Im finalen Modell wurde für Mangan eine $3d^5$ Valenzkonfiguration angenommen, während die 4s Elektronen dem Rumpf zugeschrieben wurden. Die folgenden n_l Exponenten wurden für die Slater-Funktionen verwendet: $n_1 = n_2 = n_3 = n_4 = 4$ für Mangan, $n_1 = n_2 = 4$, $n_3 = 6$, $n_4 = 8$ für Silicium, $n_1 = n_2 = 2$, $n_3 = 3$, $n_4 = 4$ für F, O und C Atome und $n_1 = 1$ für die Wasserstoffatome. Um die Zahl der Multipolparameter während der Verfeinerung zu verringern, wurde eine lokale C_{3v} Symmetrie für die Methylgruppe (C8) und zusätzlich drei Spiegelebenen für die zwei Phenylringe und den Cyclopentadienyl-Ring eingeführt. Ein radialer Skalierungsfaktor (κ') für die kugelsymmetrische Rumpfdichte wurde für jeden Elementtyp verfeinert, zusammen mit einem Skalierungsfaktor für die Radialfunktionen der Deformationsdichte (κ''). Die κ'' Parameter für die vier verschiedenen Multipole ($1 \leq l \leq 4$) wurden gleichgesetzt. Zudem wurden die Werte von κ' und κ'' für Mn, F und O jeweils gleich gesetzt und vier Sätze von Kappa-Werten (κ' und κ'') für die vier chemisch unterschiedlichen Kohlenstoffatome [C(O), C(Cp), C(Ph) und C(Me)] verfeinert.

Während der Verfeinerung wurden die Wasserstoffatompositionen und deren thermische Parameter fixiert (s.o.). Das Molekül wurde während der gesamten Verfeinerung neutral gehalten. Das finale Modell konvergierte schließlich zu folgenden Kappa-Werten (die Start- und Endwerte für ξ sind verdoppelt und in Bohr¹ in eckigen Klammern angegeben; $\xi_{\text{final}} = \kappa'' \times \xi_{\text{initial}}$): $\kappa' = \kappa'' = 1.031(7)$ [7.019/7.234] für Mn, $\kappa' = 0.97(1)$ und $\kappa'' = 1.19(4)$ [3.063/3.651] für Si, $\kappa' = \kappa'' = 0.986(4)$ [5.108/5.038] für F, $\kappa' = \kappa'' = 1.002(5)$ [4.466/4.476] für O, $\kappa' = 0.981(6)$ und $\kappa'' = 0.87(3)$ [3.176/2.756] für C(O), $\kappa' = 0.988(5)$ und $\kappa'' = 0.94(3)$ [3.176/2.995] für C(Cp), $\kappa' = 1.00(1)$ und $\kappa'' = 0.8(1)$ [3.176/2.525] für C(Me), $\kappa' = 0.995(4)$ und $\kappa'' = 0.90(2)$ [3.176/2.858] für C(Ph), $\kappa' = 0.96(4)$ und $\kappa'' = 0.62(8)$ [2.400/1.495] für H [Mn(η^2 -SiH)], $\kappa' = 1.16(2)$ und $\kappa'' = 1.41(9)$ [2.400/3.380] für H (Cp, Ph und Me). Eine isotrope Korrektur wegen Extinktion nach Becker und Coppens wurde getestet und als unnötig verworfen.

Die Restelektronendichte in einem Auflösungsbereich für die Fourier-Summation von maximal $\sin\theta/\lambda = 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ ist in Abb. 94 gezeigt, die minimalen und maximalen Werte betrugen $+0.30$ und -0.24 e\AA^{-3} . Die statische und dynamische Deformationsdichte ist in den Abb. 95a und b gezeigt.

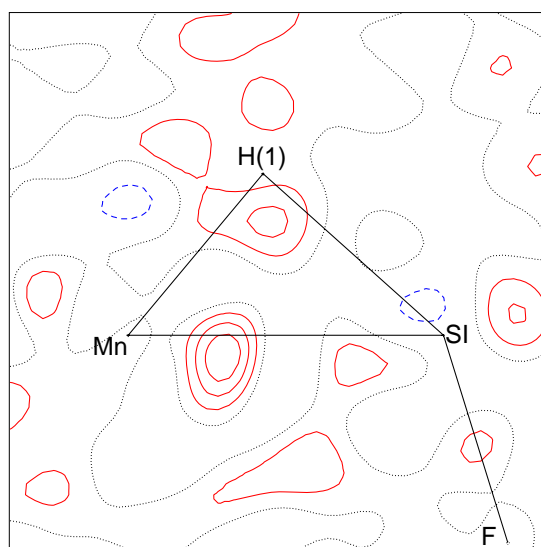


Abbildung 94: Restelektronendichtekarte nach Multipolverfeinerung in der Mn-Si-H-Ebene ($\sin\theta/\lambda < 0.8 \text{ \AA}^{-1}$; Konturwerte: $\pm 0.05 \text{ e\AA}^{-3}$; positive Werte sind durch durchgezogene, 0 als gepunktete und negative Werte durch gestrichelte Linien dargestellt. $\Delta\rho(\mathbf{r})_{\text{min/max}} = 0.20/-0.14 \text{ e\AA}^{-3}$).

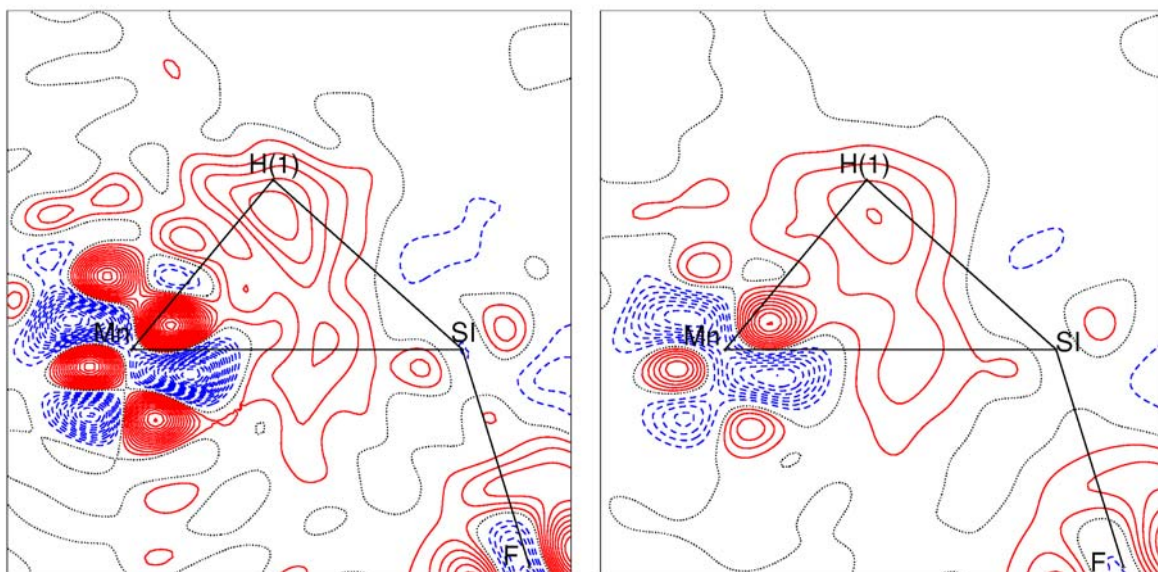


Abbildung 95: Statische (links) und dynamische (rechts) Deformationsdichte ($\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})_{\text{mul}} - \rho(\mathbf{r})_{\text{IAM}}$) in der Mn-Si-H-Ebene (Konturlinien bei $\pm 0.05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$; positive, negative Werte und 0 sind jeweils durch durchgezogene, gestrichelte und gepunktete Linien dargestellt).

Das finale Modell konvergierte schließlich mit $R_1 = 0.0207$, $wR_2 = 0.0599$ und $\text{Goof} = 0.96$ für 601 Parameter und einem Reflex zu Parameter Verhältnis von 24. Im letzten Zyklus der Verfeinerung betrug der maximale Shift einer Variable bezogen auf die Standardabweichung 0.006 (Kappa-Parameter der sphärischen Valenzdichte des Si Pseudoatoms.). Der Hirschfeld-Test wurde auf die atomaren Auslenkungsparameter angewendet: die Differenz der quadratisch-gemittelten Schwingungsamplituden der Schweratome außer der Mn-Si- und der Mn-C(Cp)-Bindungen lagen innerhalb des von Hirschfeld vorgeschlagenen Grenzwertes von $1.0 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2$ [188]. Die Differenzen der Mn-Si- und der Mn-C(Cp)-Bindungen waren, bedingt durch die unterschiedlichen Massen der beteiligten Atome größer, überstiegen aber nie einen Wert von $3.0 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2$.

Analyse der Topologie der Elektronendichte. Alle Verfeinerungen wurden mit dem full-matrix least-square Programm „XDLSM“ aus dem „XD“ Programmpaket durchgeführt. Die topologischen Parameter von $\rho(\mathbf{r})$ und $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ wurden mittels eines in „XD“ implementierten Newton-Raphson Algorithmus ermittelt [170].

9.6.2 DFT-Rechnungen

Alle theoretischen Studien wurden mittels des BPW91-Dichtefunktional [192,193] unter Verwendung eines 6-311G(d,p) *triple-zeta* Basissatzes [189,190] mit dem Programmpaket GAUSSIAN98 durchgeführt [165]. Die topologische Analyse der theoretischen Elektronendichten erfolgte unter Verwendung des Programmpakets AIMPAC [169]. Ein Vergleich der aus Experiment und Theorie erhaltenen topologischen Parameter findet sich im tabellarischen Anhang A7.

10 Zusammenfassung

Die totale Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ ist sowohl aus quantenchemischen Rechnungen als auch experimentell über Röntgenbeugungsexperimente zugänglich. R. Bader hat mit der von ihm eingeführten topologischen Analyse der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ ein mächtiges Werkzeug für eine detaillierte Analyse der Bindungsverhältnisse in Molekülen und Festkörperverbindungen entwickelt. Pionierstudien von McDougall zeigten, dass die im Rahmen topologischer Studien gefundenen lokalen Ladungskonzentrationen in der Valenzschale von Atomen in Molekülen mit den im VSEPR-Modell angenommenen Elektronenpaardomänen korreliert sind. Somit konnte für das empirische VSEPR-Modell erstmals eine physikalische Basis gefunden werden.

Obwohl die chemische Relevanz lokaler Ladungskonzentrationen zur Strukturvorhersage und zur Lokalisierung Lewis-acider Zentren früh erkannt wurde, herrscht bis heute über ihren Ursprung und ihre Natur Uneinigkeit. Bader beschrieb lokale Ladungskonzentrationen als Polarisierungsmuster der äußeren *core*-Schalen, d.h. der äußersten, abgeschlossenen Elektronenschale eines Atoms. Eine solche Beschreibung liefert allerdings keine Einblicke in die eigentlichen Ursachen solcher Polarisierungen. Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde daher ein neues und umfassendes Konzept zur Beschreibung der Ursprünge und Natur der lokalen Ladungskonzentrationen in der Valenzelektronendichte erarbeitet.

Dazu wurde in einem ersten Schritt anhand der einfachen Modellsysteme MgH^+ **7** und CaH^+ **8** eine Partitionierung der totalen Elektronendichte nach der NBO-Methode durchgeführt (siehe Kap. 4). Diese Partitionierung erfolgte dabei nicht, wie bei der AIM-Methode, anhand der Elektronendichte im Realraum, sondern mit Hilfe von Linearkombinationen der Elektronendichte individueller natürlicher bindender Orbitale (NBO). Die topologische Analyse der Dichte der NBO-Orbitale liefert dabei einen detaillierten Bauplan, wie lokale Ladungskonzentrationen entstehen. Das

gesamte Polarisationsmuster von Haupt- und Nebengruppenelementen lässt sich demnach allein aus den Beiträgen der jeweiligen Valenzorbitale zur bindenden und nicht-bindenden Elektronendichte ableiten. Dies beweist, dass die lokalen Konzentrationen der Elektronendichte auf die Polarisierung der *Valenzdichte* zurückzuführen und somit – im Widerspruch zur ursprünglichen Annahme R. Baders – eindeutig als *Valenzladungskonzentrationen* (VCC) zu bezeichnen sind.

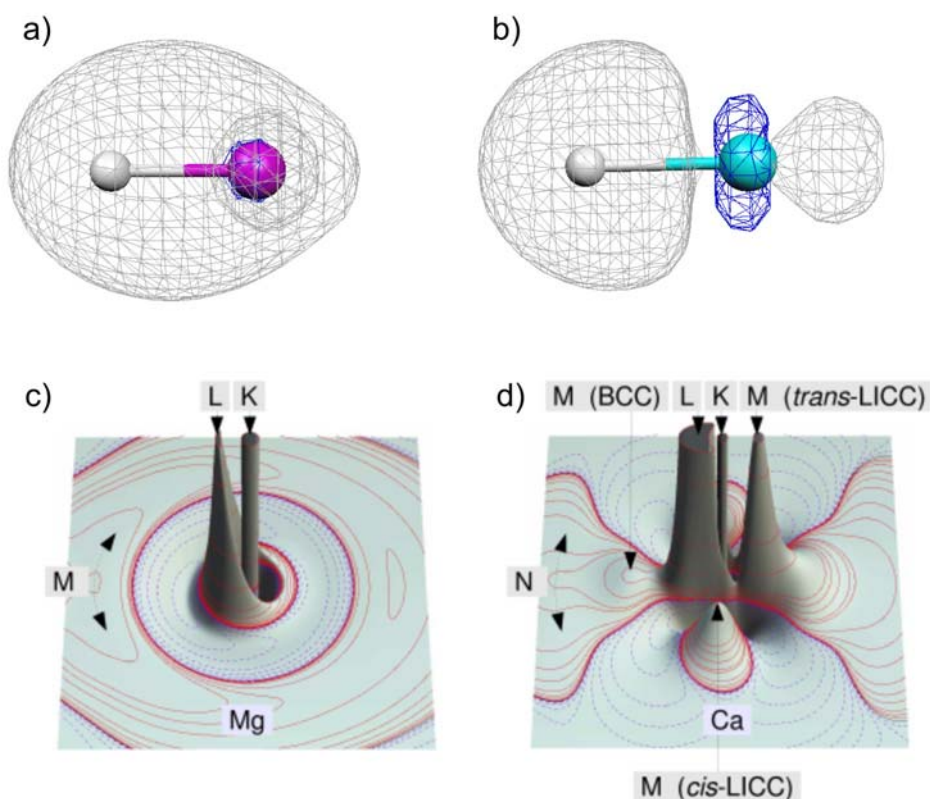


Abbildung 96: Isodichteoberfläche des bindenden NBO in **a)** MgH^+ und **b)** CaH^+ ; **(c, d)** zeigen Reliefdarstellungen von $L(\mathbf{r})$ der Elektronendichte der entsprechenden natürlichen, bindenden σ -Orbitale.

Der Vergleich von Elementen der Haupt- und Nebengruppen zeigt dabei, dass das jeweils auftretende Polarisationsmuster von der Knotenstruktur der zur Bildung einer kovalenten Bindung herangezogenen Atomorbitale abhängt (siehe Abb. 96). Bei Hauptgruppenverbindungen sind von Seiten des Metalls nahezu ausschließlich s - und p -Atomorbitale an der Bildung der kovalenten Bindung beteiligt. Die Knotenstruktur dieser sp -Hybridorbitale lässt sich deshalb direkt mit den topologischen Merkmalen der auftretenden VCC korrelieren. Im Falle des MgH^+

treten lediglich bindende Ladungskonzentrationen (BCC) in der Valenzschale des Metallatoms auf, die daraus resultieren, dass die zunächst sphärisch-symmetrische Dichte des Valenz-s-Orbitals durch den Beitrag des p -Orbitals in die Richtung des Bindungspartners polarisiert wird. Im Gegensatz dazu findet man für das (als Modell einer Übergangsmetallverbindung dienende) CaH^+ in der Valenzdichte des Calcium-Atoms zusätzliche VCC, die auf der dem Liganden abgewandten Seite bzw. senkrecht zur Molekülachse liegen. Diese ligandeninduzierten Ladungskonzentrationen (LICC) ergeben sich direkt aus der Knotenstruktur der bei Übergangsmetallen zur Bindungsbildung herangezogenen d -Orbitale. Durch den hantelförmigen Orbitallappen des an der Ca-H-Bindung beteiligten d_{z^2} -Orbitals findet man in CaH^+ nicht nur eine Polarisierung der Valenzdichte in Richtung des H-Atoms, sondern auch eine *trans*-LICC auf der liganden-abgewandten Seite des Metallatoms. Zusätzlich wird durch den torusförmigen Orbitallappen des d_{z^2} -Orbitals eine zusätzliche, torusförmige *cis*-LICC erzeugt. Sowohl die in der Valenzschale von Hauptgruppenelementen als auch die für Nebengruppenmetalle auftretenden VCC sind somit als integraler Bestandteil einer kovalenten Bindung anzusehen und lassen umgekehrt Rückschlüsse auf die Natur der jeweiligen Bindung zu.

Die Analyse der Beiträge individueller NBO auf die Topologie der totalen Elektronendichte konnte sich – wie nachfolgende Beispiele zeigen – auch bei der Interpretation komplexer Bindungssituationen als hilfreiches Konzept bewähren. So lassen sich die ungewöhnlichen Strukturen sog. *non*-VSEPR-Verbindungen wie Me_3NbCl_2 **5** und Me_2NbCl_3 **6** durch den Einfluss der ligandeninduzierten VCC auf die Molekülgeometrie erklären (siehe Kap. 5). Grundlage der stereochemischen Aktivität von lokalen Ladungskonzentrationen ist dabei die zwischen den VCC und den bindenden Elektronenpaaren zusätzlich zur Coulombabstoßung wirkende Pauli-Abstoßung. Durch sie treten in kovalenten Übergangsmetallverbindungen durch die Ausbildung von LICC zusätzliche Kräfte auf, die eine Verzerrung der Molekülgeometrie bedingen, die nicht notwendigerweise Vorhersagen des VSEPR-Modells entsprechen.

Um die bis dahin nur an d^0 -Systemen durchgeführten Studien auch auf Verbindungen der späten Übergangsmetalle anwenden zu können, wurde im Anschluss in Kap. 5.4 untersucht, wie sich zusätzliche, ungebundene d -Elektronen auf das Gesamtpolarisierungsmuster eines Übergangsmetalls mit d^n -Elektronenkonfiguration auswirken. Dabei konnte anhand der Beispiele WMe_6 **2** und ReMe_6 **3** gezeigt werden, dass im Falle der d^1 -Konfiguration in ReMe_6 neben den liganden-induzierten Ladungskonzentrationen zusätzliche VCC in der Valenzschale des Metalls auftreten. Diese nicht-bindenden VCC sind dabei deutlich stärker ausgeprägt als die im Falle von d^0 -Komplexen beobachteten LICC. Aus ihrer Lage lässt sich auf die entsprechenden besetzten, nicht-bindenden, metallzentrierten d -Orbitale schließen und deren Einfluss auf die Molekülgeometrie analysieren. So ist im Falle des ReMe_6 ein d_{z^2} -artiges Orbital einfach besetzt, welches senkrecht zur trigonalen Grundfläche des Koordinationsprismas ausgerichtet ist. Die durch die Besetzung dieses nicht-bindenden metallzentrierten Orbitals auftretenden VCC wechselwirken mit den LICC der Liganden. Als Folge dieser Pauli-Abstoßung zwischen diesen Ladungskonzentrationen kommt es zu einer Symmetrisierung der Koordinationsumgebung des Rhenium-Zentralatoms in ReMe_6 im Vergleich zum Wolframatom in WMe_6 .

Nach diesen, an molekularen Systemen durchgeführten Studien, wurden in Kap. 6 analoge Untersuchungen am zweidimensionalen Schichtsystem *poly*-MTO **16** vorgenommen. Anhand dieser elektrisch leitenden Verbindung konnte gezeigt werden, dass auch in Festkörperverbindungen VCC auftreten und strukturelle Einflüsse ausüben. Stark kovalente Bindungen wie die $\text{Re}=\text{O}$ - und die $\text{Re}-\text{C}$ -Bindung rufen starke, dem Liganden gegenüberliegende LICC hervor, die zu einer deutlichen Verzerrung der idealen Oktaedergeometrie führen. Anhand der Ergebnisse aus Kap. 5 konnten diese strukturellen Anomalien vorhergesagt und dadurch gezeigt werden, dass sich die Analyse der Polarisationsmuster in der Valenzschale eines Übergangsmetallatoms als wertvolles Werkzeug selbst für die Strukturvorhersage komplexer Festkörperverbindungen nutzen lässt.

Die bezüglich der Auswirkungen von freien *d*-Elektronen auf die Komplexgeometrie gefundenen Ergebnisse lassen zudem eine über reine strukturelle Vorhersagen hinausgehende Analyse der VCC zu. Ihr Auftreten konnte beispielsweise für *poly*-MTO mit dem Auftreten lokaler *d*¹-Zentren an den Übergangsmetallatomen korreliert werden. Die topologische Analyse zeigt, dass die durch den Verlust von Methylgruppen in das System eingebrachten ungebundenen *d*-Elektronen zu annähernd gleichen Teilen an den vier Rheniumatomen der hier betrachteten asymmetrischen Einheit lokalisiert werden. Das Auftreten entsprechender Ladungskonzentrationen im Festkörper könnte somit ein Maß für Elektronenlokalisierung liefern.

Schließlich wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit der Einfluss der VCC auf die Natur und Stärke unkonventioneller chemischer Bindungen untersucht. Am Beispiel des Komplexes [Ni(η^2 -C₂H₄)dbpe] **30** wurde in Kap. 7 gezeigt, dass die Analyse des Polarisationsmusters in der Valenzschale des Nickels und des C₂R₄-Liganden Rückschlüsse auf die Natur der Metall-Olefin-Wechselwirkung zulassen. Durch die Partitionierung der totalen Elektronendichte konnte auch für die hier betrachteten späten Übergangsmetalle mit *d*¹⁰-Konfiguration die Entstehung des Polarisationsmusters am Nickel-Atom nachvollzogen und erklärt werden.

Dabei stellen die VCC ein empfindlicheres Maß zur Bestimmung kovalenter bzw. ionischer Bindungsanteile als z.B. die Analyse des Bindungspfadverlaufes dar. Wie an den Beispielen [Ni(η^2 -C₂H₄)TMEDA] **33** und [Ni(η^2 -C₂F₄)TMEDA] **34** gezeigt wurde, reagiert der Bindungspfad sehr sensibel auf Veränderungen der Größe der VCC sowohl am Liganden als auch am Zentralmetall, so dass er lediglich ein indirektes Maß für die Natur der zugrunde liegenden Wechselwirkung darstellt. Die Größe der VCC bzw. der entsprechenden Ladungsverarmungen in der Valenzschale (VCD) ist dagegen direkt mit den chemischen Eigenschaften des Liganden verknüpft. Verstärkt sich z.B. der elektronenziehende Charakter des C₂R₄-Liganden durch Substitution von R=H durch R=F, so hat dies direkte Auswirkungen auf die Größe der VCC bzw. der VCD am Metallatom.

Als zweites Beispiel wurde in Kap. 8 die Natur der $\text{Mn}(\eta^2\text{-SiH})$ -Bindung untersucht. Anhand einer topologische Analyse der Elektronendichte konnte vor kurzem von Scherer *et al.* ein neues Bindungsmodell für analoge $\text{M}(\eta^2\text{-CH})$ -Verbindungen (M = frühes d -Block Element) erarbeitet werden [26]. Am Beispiel von $[\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-HSiHPh}_2)]$ **36** konnte eine zu diesen Systemen ähnliche Bindungssituation in den untersuchten $(\eta^2\text{-SiH})$ -Verbindungen bestätigt werden. Die in der Valenzschale des Siliciumatoms gefundene, deutlich delokalisierte VCC in der Bindungsregion zwischen Mn und Si trifft auf eine Stelle lokal-verarmter Ladung Anhäufung (= Lewis-acides Zentrum) am Metallatom. Dies deutet auf ein ähnliches „Schlüssel-Schloss“-Prinzip der $\text{Si-H}\cdots\text{M}$ - Wechselwirkung hin wie es zuvor für die C-H-agostischen Systeme gefunden wurde.

Zudem zeigt der in Kap. 8 durchgeführte Vergleich von $[\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-HSiHPh}_2)]$, $[\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-HSiFPh}_2)]$ **36** und $[\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-HSiCl}_3)]$ **37**, dass die Bindungssituation in diesen Komplexen, entgegen den Darstellungen in der Literatur, tatsächlich ähnlich ist. Sie lässt sich als eine asymmetrische oxidative Addition des SiHR_3 -Liganden an das Metallatom beschreiben. Im Zuge dieser Addition bildet sich zunächst in einem frühen Stadium eine Mn-H-SiR_3 -Bindung aus. Der Fortschritt der Ausbildung der zusätzlichen Mn-Si-Bindung wird dabei von der Elektronegativität der Liganden am Silicium bestimmt. Je stärker elektronendefizitär das Silicium durch die Liganden R wird, desto weiter schreitet die Reaktion in Richtung der vollständigen Addition der SiHR_3 -Einheit an das Metallzentrum voran.

Erste Vorarbeiten zur Analyse des Polarisationsmusters am $\text{Mn-}d^6$ -Zentrum geben schließlich auch hier Hinweise auf das Zustandekommen der VCC bzw. VCD in der Valenzschale des Mn-Atoms. Wiederum erweist sich die Partitionierung der totalen Elektronendichte gemäß der MO- bzw. NBO-Methode als hilfreich, um die gefundenen VCC auf die zugrunde liegenden d -Orbitale zurückzuführen. Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Methoden eröffnen folglich den Weg zu einer gezielten Manipulation lokaler Lewis-acider- bzw. -basischer Zentren an

Metallatomen. In zukünftigen Studien wird sich zeigen, ob sich über eine gezielte Beeinflussung der VCC an Metallatomen neben der Geometrie auch die katalytischen Eigenschaften der hier untersuchten Komplexe gezielt kontrollieren lassen.

11 Tabellarischer Anhang

A1 Geometrische Parameter der PBEPBE//CRENBL/3-21G

Geometrieoptimierung von 20, 21, 22, 23 und 24 (Abstände in Å; Winkel in °):

Die Atombezeichnungen beziehen sich jeweils auf die in Abb. 58 dargestellte Orientierung der Schicht.

	<i>20</i>	<i>21</i>	<i>22</i>	<i>23</i>	<i>24</i>
Re1-C1	2.184	-	-	-	2.175
Re2-C2	2.184	2.191	2.182	2.136	2.167
Re3-C3	2.184	2.188	2.203	2.284	2.168
Re4-C4	2.184	2.188	2.183	2.273	2.175
Re1=O1	1.753	1.720	1.722	1.731	1.771
Re2=O2	1.753	1.755	1.766	1.791	1.770
Re3=O3	1.753	1.757	1.778	1.726	1.770
Re4=O4	1.753	1.756	1.763	1.768	1.771
Re1-O5	1.776	2.003	1.806	1.830	2.181
Re1-O6	2.186	1.957	1.807	1.824	1.775
Re1-O7	2.198	1.813	1.999	1.917	1.777
Re2-O7	1.776	2.165	1.843	1.856	2.196
Re2-O8	2.185	2.025	2.031	2.090	2.158
Re2-O9	2.198	1.852	2.151	2.087	1.781
Re2-O10	1.779	1.797	1.801	1.743	1.779
Re3-O10	2.186	2.129	2.044	2.050	2.162
Re3-O11	1.776	1.814	1.808	1.824	2.193
Re3-O12	1.779	1.814	1.817	1.820	1.779
Re3-O13	2.198	2.053	2.068	2.026	1.780
Re4-O13	1.776	1.810	1.794	1.794	2.183
Re4-O14	1.779	1.867	2.148	2.122	2.184
Re4-O15	2.198	2.012	2.034	2.055	1.777
Re4-O16	2.186	2.149	1.859	1.837	1.775
Re1-O16	1.779	1.814	1.859	1.971	2.187
C1-Re1-O1	141.12	-	-	-	146.75
C2-Re2-O2	141.13	146.73	146.54	146.86	142.96

	<i>20</i>	<i>21</i>	<i>22</i>	<i>23</i>	<i>24</i>
C3-Re3-O3	141.10	144.35	152.30	151.58	143.00
C4-Re4-O4	141.10	146.63	146.19	147.01	146.83
O5-Re1-O7	170.01	151.51	152.91	157.55	168.77
O16-Re1-O6	170.09	149.94	148.80	155.16	170.28
O7-Re2-O9	170.01	173.44	174.14	172.24	171.62
O8-Re2-O10	170.10	167.22	167.22	171.10	168.49
O12-Re3-O10	170.18	171.19	167.05	168.18	168.54
O11-Re3-O13	170.03	169.42	168.78	165.24	171.51
O14-Re4-O16	170.18	174.40	174.93	167.66	170.14
O15-Re4-O13	170.03	167.90	168.25	165.90	168.78

A2 Kappa- und Multipolparameter von 30:

Symmetrieverbotene Besetzungsfaktoren von Multipolen sind im Folgenden mit einem Stern (*) markiert.

Atom	κ'	κ''	P_v	P_{11+}	P_{11-}	P_{10}
Ni	1.011 ^c	1.078 ^c	7.774(14)	*	*	0.035(7)
P(1) ^a	0.936 ^c	1.00 ^d	5.641(31)	0.189(15)	-0.127(15)	0.023(16)
C(1) ^a	0.947 ^c	0.885 ^c	4.745(24)	-0.008(10)	-0.082(10)	0.002(14)
C(3) ^a	0.978 ^c	1.00 ^d	4.413(22)	-0.007(9)	-0.097(8)	-0.005(8)
C(5) ^b	1.025 ^c	1.00 ^d	3.649(14)	0.022(6)	-0.011(6)	-0.004(5)
C(6) ^b	0.961 ^c	1.00 ^d	4.637(15)	*	*	-0.059(6)
C(7) ^b	0.961 ^c	1.00 ^d	4.589(14)	*	*	-0.048(6)
C(8) ^b	0.961 ^c	1.00 ^d	4.620(14)	*	*	-0.047(7)

^a Die Multipolbesetzungsparameter von P(2), C(2) und C(4) wurden den entsprechenden Parametern von P(1), C(1) und C(3) gleichgesetzt ("chemically constrained model").

^b Die Multipolbesetzungsparameter von C(9), C(10), C(11), C(12)/ C(13), C(14), C(15), C(16)/ C(17), C(18), C(19), C(20) wurden den entsprechenden Parametern von C(5), C(6), C(7), C(8) gleichgesetzt.

^c Die Werte für κ' und κ'' wurden unter Verwendung aller Daten verfeinert und im finalen Verfeinerungslauf auf den so erhaltenen Werten fixiert.

^d Fixierte Werte.

Atom	P_{20}	P_{21+}	P_{21-}	P_{22+}	P_{22-}
Ni	-0.232(21)	*	*	0.315(19)	-0.132(22)
P(1) ^a	-0.060(15)	0.033(13)	0.050(13)	0.250(14)	-0.026(14)
C(1) ^a	0.029(11)	-0.019(11)	-0.002(16)	-0.039(9)	0.109(9)
C(3) ^a	0.011(9)	-0.009(8)	-0.016(8)	0.035(7)	0.024(7)
C(5) ^b	-0.017(6)	0.015(5)	0.016(6)	0.002(6)	-0.011(6)
C(6) ^b	0.017(6)	*	*	*	*
C(7) ^b	-0.013(7)	*	*	*	*
C(8) ^b	0.000(7)	*	*	*	*

^a Die Multipolbesetzungsparameter von P(2), C(2) und C(4) wurden den entsprechenden Werten von P(1), C(1) und C(3) gleichgesetzt.

^b Die Multipolbesetzungsparameter von C(9), C(10), C(11), C(12)/ C(13), C(14), C(15), C(16)/ C(17), C(18), C(19), C(20) wurden jeweils denen von C(5), C(6), C(7), C(8) gleichgesetzt.

Atom	P_{30}	P_{31+}	P_{31-}	P_{32+}	P_{32-}	P_{33+}	P_{33-}
Ni	0.001(7)	*	*	0.003(6)	-0.003(6)	*	*
P(1) ^a	-0.012(16)	-0.316(16)	-0.258(15)	0.032(14)	0.006(14)	0.186(15)	-0.117(14)
C(1) ^a	0.004(14)	-0.214(11)	-0.273(11)	-0.028(15)	0.014(15)	0.022(9)	-0.139(10)
C(3) ^a	0.044(10)	-0.110(9)	-0.165(9)	-0.028(9)	-0.021(9)	0.164(8)	-0.049(8)
C(5) ^b	-0.006(6)	-0.128(6)	-0.153(7)	-0.004(6)	0.012(6)	0.133(6)	-0.074(6)
C(6) ^b	0.281(7)	*	*	*	*	0.006(7)	0.137(7)
C(7) ^b	0.267(7)	*	*	*	*	-0.001(7)	0.136(7)
C(8) ^b	0.256(8)	*	*	*	*	0.004(7)	0.152(7)

^a Die Multipolbesetzungsparameter von P(2), C(2) und C(4) wurden den jeweiligen Werten von P(1), C(1) and C(3) gleichgesetzt.

^b Die Multipolbesetzungsparameter von C(9), C(10), C(11), C(12)/ C(13), C(14), C(15), C(16)/ C(17), C(18), C(19), C(20) wurden jeweils denen von C(5), C(6), C(7), C(8) gleichgesetzt.

Atom	P_{40}	P_{41+}	P_{41-}	P_{42+}	P_{42-}
Ni	0.100(12)	*	*	0.137(11)	0.003(11)
P(1) ^a	-	-	-	-	-
C(1) ^a	0.016(14)	0.030(14)	0.011(17)	0.036(12)	0.077(14)
C(3) ^a	-	-	-	-	-
C(5) ^b	-	-	-	-	-
C(6) ^b	-	-	-	-	-
C(7) ^b	-	-	-	-	-
C(8) ^b	-	-	-	-	-

^a Die Multipolbesetzungsparameter von P(2), C(2) und C(4) wurden den jeweiligen Werten von P(1), C(1) and C(3) gleichgesetzt.

^b Die Multipolbesetzungsparameter von C(9), C(10), C(11), C(12)/ C(13), C(14), C(15), C(16)/ C(17), C(18), C(19), C(20) wurden jeweils denen von C(5), C(6), C(7), C(8) gleichgesetzt.

Atom	P_{43+}	P_{43-}	P_{44+}	P_{44-}
Ni	*	*	0.006(11)	-0.008(11)
P(1) ^a	-0.008(17)	-0.015(17)	0.012(12)	-0.068(12)
C(1) ^a	-0.008(17)	-0.015(17)	0.012(12)	-0.068(12)
C(3) ^a	-	-	-	-
C(5) ^b	-	-	-	-
C(6) ^b	-	-	-	-
C(7) ^b	-	-	-	-
C(8) ^b	-	-	-	-

^a Die Multipolbesetzungsparameter von P(2), C(2) und C(4) wurden den jeweiligen Werten von P(1), C(1) and C(3) gleichgesetzt.

^b Die Multipolbesetzungsparameter von C(9), C(10), C(11), C(12)/ C(13), C(14), C(15), C(16)/ C(17), C(18), C(19), C(20) wurden jeweils denen von C(5), C(6), C(7), C(8) gleichgesetzt.

	H(3a) ^a	H(6a) ^a	H(1a) ^a
κ'	1.20 ^b	1.20 ^b	1.20 ^b
κ''	1.00 ^b	1.00 ^b	1.00 ^b
P_v	0.785(8)	0.801(3)	0.665(11)
P_{10}	0.072(6)	0.088(3)	0.046(7)

^a Die Multipolbesetzungsparameter aller Methylwasserstoffatome wurden gleich denen von H(6a) gesetzt, die von H(3b), H(4a), H(4b) gleich denen von H(3a) und die von H(1b), H(2a), H(2b) gleich denen von H(1a).

^b Fixierte Werte.

A3 Topologische- und geometrische Parameter von 30

	Methode ^a	Abstand [Å]	$\rho(\mathbf{r}_c)$ [eÅ ⁻³]	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ [eÅ ⁻⁵]	Elliptizität ε
C1 – C2	Experiment	1.4189(6)	2.107	-20.875	0.25
	Theorie	1.4221	1.918	-16.547	0.27
Ni – C1	Experiment	1.9708(4)	0.671	8.393	1.03
	Theorie	1.9623	0.723	5.934	0.87
Ni – C2	Experiment	1.9715(4)	0.670	8.392	1.05
	Theorie	1.9623	0.723	5.934	0.87
Ni – P1	Experiment	2.1655(1)	0.717	2.877	0.09
	Theorie	2.2095	0.608	4.386	0.05
Ni – P2	Experiment	2.1680(1)	0.714	2.917	0.09
	Theorie	2.2095	0.608	4.386	0.05
P1 – C3	Experiment	1.8675(4)	0.875	1.310	0.08
	Theorie	1.8901	1.010	-6.277	0.10
P2 – C4	Experiment	1.8665(4)	0.876	1.377	0.08
	Theorie	1.8901	1.010	-6.277	0.10
C3-C4	Experiment	1.5419(6)	1.485	-7.925	0.03
	Theorie	1.5447	1.547	-11.238	0.01

^a Die experimentellen Werte wurden durch eine Multipolverfeinerung der experimentellen Ladungsdichte erhalten, die theoretischen Rechnungen wurden mittels der B3LYP/6-311G(d)-Näherung durchgeführt.

A4 Kappa- und Multipolparameter von MeC₅H₄Mn(CO)₂HSiFPh₂ 36:

Symmetrieverbotene Multipolbesetzungen sind mit einem Stern (*) gekennzeichnet.

Atom	κ'	κ''	P_v	P_{11+}	P_{11-}	P_{10}
Mn	1.031(7)	1.031(7)	4.39(5)	0.00(1)	0.00(1)	-0.01(1)
Si	0.97(1)	1.19(4)	3.8(2)	-0.05(2)	-0.02(2)	-0.10(2)
F	0.986(4)	0.986(4)	7.11(5)	0.005(15)	-0.04(2)	0.01(2)
O(1)	1.002(5)	1.002(5)	5.89(8)	0.02(2)	0.09(3)	-0.02(2)
O(2)	1.002(5)	1.002(5)	5.86(8)	0.04(2)	-0.05(2)	-0.09(2)
C(1)	0.981(6)	0.87(3)	4.39(8)	0.02(2)	0.00(2)	-0.03(3)
C(2)	0.981(6)	0.87(3)	4.49(8)	-0.03(2)	-0.07(2)	0.00(4)
C(3)	0.988(5)	0.94(3)	4.38(7)	0.03(3)	0.00(3)	*
C(4)	0.988(5)	0.94(3)	4.14(7)	-0.05(3)	0.00(3)	*
C(5)	0.988(5)	0.94(3)	4.29(7)	-0.03(3)	0.07(3)	*
C(6)	0.988(5)	0.94(3)	4.11(7)	-0.01(3)	-0.01(3)	*
C(7)	0.988(5)	0.94(3)	4.07(7)	-0.02(3)	0.01(3)	*
C(8)	1.00(1)	0.8(1)	3.9(2)	*	*	-0.02(4)
C(9)	0.995(4)	0.90(2)	4.10(7)	-0.02(3)	-0.03(3)	*
C(10)	0.995(4)	0.90(2)	4.13(7)	0.02(3)	-0.01(3)	*
C(11)	0.995(4)	0.90(2)	4.12(7)	0.00(4)	-0.04(3)	*
C(12)	0.995(4)	0.90(2)	4.07(8)	-0.07(4)	-0.05(3)	*
C(13)	0.995(4)	0.90(2)	4.12(7)	-0.05(3)	0.02(4)	*
C(14)	0.995(4)	0.90(2)	4.23(7)	0.00(3)	0.01(3)	*
C(15)	0.995(4)	0.90(2)	3.98(7)	-0.05(3)	-0.02(3)	*
C(16)	0.995(4)	0.90(2)	4.11(7)	-0.03(3)	-0.07(3)	*
C(17)	0.995(4)	0.90(2)	3.99(7)	0.09(3)	-0.12(3)	*
C(18)	0.995(4)	0.90(2)	4.20(7)	0.07(4)	0.02(3)	*
C(19)	0.995(4)	0.90(2)	4.09(7)	0.02(3)	0.03(3)	*
C(20)	0.995(4)	0.90(2)	4.16(7)	-0.03(3)	0.06(3)	*

Atom	P_{20}	P_{21+}	P_{21-}	P_{22+}	P_{22-}
Mn	-0.16(1)	-0.08(1)	-0.05(1)	-0.05(1)	0.17(1)
Si	-0.01(2)	0.02(2)	0.00(2)	0.05(2)	-0.07(2)
F	-0.05(2)	-0.01(2)	0.01(2)	-0.08(2)	-0.02(2)
O(1)	0.02(3)	-0.04(2)	-0.02(3)	-0.01(3)	0.08(3)
O(2)	0.06(2)	0.04(2)	0.05(2)	0.02(2)	0.03(2)
C(1)	0.53(4)	-0.05(2)	-0.02(3)	0.03(2)	0.04(2)
C(2)	0.52(4)	0.08(2)	0.02(2)	0.03(2)	0.02(2)
C(3)	-0.19(3)	*	*	-0.03(3)	0.10(3)
C(4)	-0.14(3)	*	*	-0.05(3)	0.06(3)
C(5)	-0.20(3)	*	*	-0.05(3)	0.03(3)
C(6)	-0.17(2)	*	*	-0.02(3)	0.06(3)
C(7)	-0.20(2)	*	*	-0.06(3)	0.00(3)
C(8)	-0.04(4)	*	*	*	*
C(9)	-0.21(2)	*	*	0.03(3)	0.02(3)
C(10)	-0.23(3)	*	*	0.04(3)	-0.03(3)
C(11)	-0.21(3)	*	*	0.03(3)	-0.03(3)
C(12)	-0.20(3)	*	*	0.02(4)	0.01(4)
C(13)	-0.20(3)	*	*	0.00(3)	-0.05(3)
C(14)	-0.23(3)	*	*	0.00(3)	-0.03(3)
C(15)	-0.23(3)	*	*	-0.03(3)	0.00(3)
C(16)	-0.21(3)	*	*	0.01(3)	-0.03(3)
C(17)	-0.20(3)	*	*	0.04(3)	0.04(3)
C(18)	-0.29(3)	*	*	0.05(3)	0.03(3)
C(19)	-0.24(3)	*	*	-0.01(3)	-0.02(3)
C(20)	-0.23(3)	*	*	-0.01(3)	0.00(3)

Atom	P_{30}	P_{31+}	P_{31-}	P_{32+}	P_{32-}	P_{33+}	P_{33-}
Mn	0.032(9)	-0.022(9)	-0.012(9)	0.003(9)	-0.004(9)	-0.025(8)	0.047(8)
Si	0.06(3)	-0.27(4)	0.24(4)	0.05(3)	0.02(3)	0.19(3)	0.09(3)
F	0.01(2)	0.01(1)	-0.02(1)	0.00(1)	-0.02(1)	-0.00(1)	-0.01(1)
O(1)	0.00(2)	-0.03(2)	-0.07(2)	-0.01(2)	0.02(2)	-0.07(3)	0.03(3)
O(2)	-0.04(2)	0.01(2)	0.01(2)	-0.07(2)	-0.02(2)	0.06(2)	0.02(2)
C(1)	-0.09(4)	0.00(3)	-0.02(3)	-0.01(3)	0.04(3)	0.01(3)	0.00(3)
C(2)	-0.19(4)	-0.03(3)	-0.03(3)	-0.02(3)	-0.04(3)	0.02(2)	0.00(2)
C(3)	*	0.02(3)	0.02(2)	*	*	0.27(3)	-0.11(3)
C(4)	*	0.05(3)	0.04(3)	*	*	0.22(4)	-0.04(3)
C(5)	*	-0.01(2)	0.00(3)	*	*	0.31(3)	-0.08(3)
C(6)	*	0.06(2)	0.05(2)	*	*	0.24(3)	-0.05(3)
C(7)	*	0.05(2)	0.05(2)	*	*	0.28(3)	-0.11(3)
C(8)	0.15(6)	*	*	*	*	-0.02(3)	*
C(9)	*	-0.02(3)	0.00(3)	*	*	0.23(3)	-0.01(3)
C(10)	*	0.00(3)	0.03(3)	*	*	0.31(3)	0.02(3)
C(11)	*	-0.03(3)	-0.02(3)	*	*	0.30(4)	0.01(4)
C(12)	*	0.00(3)	0.03(3)	*	*	0.29(4)	-0.01(4)
C(13)	*	0.03(3)	0.00(3)	*	*	0.30(4)	0.02(4)
C(14)	*	-0.01(3)	-0.02(3)	*	*	0.33(3)	-0.01(3)
C(15)	*	0.01(3)	-0.03(3)	*	*	0.24(3)	-0.06(3)
C(16)	*	0.06(3)	0.04(3)	*	*	0.28(3)	0.03(3)
C(17)	*	0.01(3)	0.09(3)	*	*	0.28(4)	0.02(3)
C(18)	*	-0.06(3)	0.03(3)	*	*	0.38(4)	0.02(3)
C(19)	*	0.03(3)	0.04(3)	*	*	0.30(3)	0.05(3)
C(20)	*	0.04(3)	0.02(3)	*	*	0.35(3)	0.01(3)

Atom	P_{40}	P_{41+}	P_{41-}	P_{42+}	P_{42-}	P_{43+}	P_{43-}	P_{44+}	P_{44-}
Mn	0.02(1)	0.18(1)	0.20(1)	-0.18(1)	0.22(1)	0.20(1)	0.03(1)	-0.00(1)	-0.11(1)
Si	0.07(4)	-0.03(4)	-0.02(4)	0.07(5)	-0.19(5)	-0.09(4)	0.05(4)	0.00(4)	-0.22(4)

Atom	κ'	κ''	P_v	P_{10}
H(1)	0.96(4)	0.62(8)	1.30(8)	0.20(7)/0.31(8) ^a
H(3)	1.16(2)	1.41(9)	0.84(5)	0.07(2)
H(4)	1.16(2)	1.41(9)	0.82(5)	0.06(2)
H(5)	1.16(2)	1.41(9)	0.85(5)	0.08(2)
H(6)	1.16(2)	1.41(9)	0.80(5)	0.06(2)
H(81)	1.16(2)	1.41(9)	0.96(5)	0.11(2)
H(82)	1.16(2)	1.41(9)	0.94(5)	0.09(2)
H(83)	1.16(2)	1.41(9)	0.95(5)	0.10(2)
H(10)	1.16(2)	1.41(9)	0.85(5)	0.07(2)
H(11)	1.16(2)	1.41(9)	0.90(5)	0.07(2)
H(12)	1.16(2)	1.41(9)	0.79(5)	0.06(2)
H(13)	1.16(2)	1.41(9)	0.90(5)	0.07(2)
H(14)	1.16(2)	1.41(9)	0.91(5)	0.07(2)
H(16)	1.16(2)	1.41(9)	0.80(5)	0.07(2)
H(17)	1.16(2)	1.41(9)	0.84(5)	0.06(2)
H(18)	1.16(2)	1.41(9)	0.80(5)	0.06(2)
H(19)	1.16(2)	1.41(9)	0.80(5)	0.08(2)
H(20)	1.16(2)	1.41(9)	0.82(5)	0.05(2)

^a Zwei in der Mn-Si-H-Ebene liegende Dipole wurden für dieses Wasserstoffatom verfeinert.

A5 Definition der lokalen Koordinatensysteme für $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2\text{HSiFPh}_2$ 36.^a

Atom 1	Atom 2	Achse 1	Atom 2	Atom 3	Achse 2
Mn	Si	Y	Mn	H(1)	X
Si	Mn	X	Si	H(1)	Y
F	Si	X	F	Mn	Y
O(1)	C(1)	Z	O(1)	Si	X
O(2)	C(2)	Z	O(2)	Si	X
C(1)	Mn	Z	C(1)	Si	X
C(2)	Mn	Z	C(2)	Si	X
C(3)	C(4)	X	C(3)	C(7)	Y
C(4)	C(5)	X	C(4)	C(3)	Y
C(5)	C(6)	X	C(5)	C(4)	Y
C(6)	C(7)	X	C(6)	C(5)	Y
C(7)	C(3)	X	C(7)	C(6)	Y
C(8)	C(7)	Z	C(8)	C(6)	X
C(9)	C(10)	X	C(9)	C(14)	Y
C(10)	C(11)	X	C(10)	C(9)	Y
C(11)	C(12)	X	C(11)	C(10)	Y
C(12)	C(13)	X	C(12)	C(11)	Y
C(13)	C(14)	X	C(13)	C(12)	Y
C(14)	C(9)	X	C(14)	C(13)	Y
C(15)	C(20)	X	C(15)	C(16)	Y
C(16)	C(15)	X	C(16)	C(17)	Y
C(17)	C(16)	X	C(17)	C(18)	Y
C(18)	C(17)	X	C(18)	C(19)	Y
C(19)	C(18)	X	C(19)	C(20)	Y
C(20)	C(19)	X	C(20)	C(15)	Y
H(1)	Si	X	H(1)	Mn	Y
H(3)	C(3)	X	H(3)	C(7)	Y
H(4)	C(4)	X	H(4)	C(5)	Y
H(5)	C(5)	X	H(5)	C(4)	Y

Atom 1	Atom 2	Achse 1	Atom 2	Atom 3	Achse 2
H(6)	C(6)	X	H(6)	C(7)	Y
H(81)	C(8)	X	H(81)	H(83)	Y
H(82)	C(8)	X	H(82)	H(83)	Y
H(83)	C(8)	X	H(83)	H(82)	Y
H(10)	C(10)	X	H(10)	C(11)	Y
H(11)	C(11)	X	H(11)	C(12)	Y
H(12)	C(12)	X	H(12)	C(11)	Y
H(13)	C(13)	X	H(13)	C(12)	Y
H(14)	C(14)	X	H(14)	C(13)	Y
H(16)	C(16)	X	H(16)	C(17)	Y
H(17)	C(17)	X	H(17)	C(18)	Y
H(18)	C(18)	X	H(18)	C(17)	Y
H(19)	C(19)	X	H(19)	C(20)	Y
H(20)	C(20)	X	H(20)	C(19)	Y

^a Die erste Achse (Achse 1) wird durch den Verbindungsvektor von Atom 1 zu Atom 2 definiert. Dieser definiert zusammen mit dem zweiten Vektor von Atom 2 zu Atom 3 eine Ebene. Der dritte Vektor wird senkrecht auf dieser Ebene konstruiert, wobei durchgehend ein rechtshändiges Koordinatensystem angenommen wird.

A6 Topologische Parameter an den BCPs und RCPs nach der Multipolverfeinerung (Abstände in Å, $\rho(\mathbf{r})$ in eÅ⁻³, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ in eÅ⁻⁵) von 36.

Parameter	Mn-Si	Mn-H	Si-H	Mn-Si-H
<i>Modell 1</i>				
$r(\text{A-B})$	2.3509(2)	1.5696	1.8063	-
$\rho(\mathbf{r}_c)$	0.51(2)	0.77(3)	0.51(2)	0.51(2)
$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$	0.57(2)	7.08(3)	-0.26(2)	0.40(2)
ε	2.92	0.13	2.62	-
<i>Modell 2</i>				
$r(\text{A-B})$	2.3509(2)	1.5696	1.8062	-
$\rho(\mathbf{r}_c)$	-	0.76(2)	0.52(3)	-
$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$	-	6.23(3)	-0.85(4)	-
ε	-	0.12	0.34	-
<i>Modell 3</i>				
$r(\text{A-B})$	2.3509(2)	1.5696	1.8063	-
$\rho(\mathbf{r}_c)$	0.52(2)	0.79(3)	-	-
$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$	0.40(2)	6.63(4)	-	-
ε	2.99	0.16	-	-
<i>Modell 4</i>				
$r(\text{A-B})$	2.3509(2)	1.5696	1.8063	-
$\rho(\mathbf{r}_c)$	0.51(3)	0.75(1)	0.52(4)	0.51(3)
$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$	1.37(5)	5.65(1)	-0.83(6)	1.32(5)
ε	9.84	0.14	0.98	-

Modell 1 – Multipole verwendet bis zu Octupol-Niveau für alle Schweratome; alle Kappa-Parameter (für Slater-Typ-Funktionen) festgehalten.

Modell 2 – Multipole verwendet bis zu Octupol-Niveau für alle Schweratome, alle Kappa-Parameter (für Slater-Typ-Funktionen) verfeinert.

Modell 3 – Multipole verwendet bis zu Hexadecapol-Niveau für Mangan und Silicium, bis zu Octupol-Niveau für F, O und C; alle Kappa-Parameter (für Slater-Typ-Funktionen) festgehalten.

Modell 4 – Multipole verwendet bis zu Hexadecapol-Niveau für Mangan und Silicium, bis zu Octupol-Niveau für F, O und C; alle Kappa Parameter (für Slater-Typ-Funktionen) verfeinert.

A7 Vergleich der topologische Parameter an den BCPs und RCPs der theoretischen bzw. experimentellen Elektronendichten von 36.

Bindung	Methode	Abstand [Å]	$\rho(\mathbf{r}_c)$ [e/Å ³]	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ [e/Å ⁵]	Ellipti zität ϵ
Mn – Si	Experiment	2.3509(2)	0.51(3)	1.37(5)	9.84
	Theorie	2.367	0.50	0.30	2.27
Mn – H	Experiment	1.57	0.75(1)	5.65(1)	0.14
	Theorie	1.566	0.76	4.35	0.13
Si – H	Experiment	1.80	0.52(4)	-0.83(6)	0.98
	Theorie	1.817	0.53	-1.50	0.69
Mn – C1(O)	Experiment	1.7962(5)	1.00(2)	12.27(3)	0.01
	Theorie	1.780	1.05	11.53	0.01
Mn – C2(O)	Experiment	1.7745(5)	1.02(2)	13.96(3)	0.08
	Theorie	1.775	1.06	11.36	0.01
Mn – C3(Cp)	Experiment	2.1248(5)	0.480(8)	6.574(8)	34.96
	Theorie	2.130	0.51	5.73	2.32
Mn – C4(Cp)	Experiment	2.1418(5)	0.488(8)	6.534(9)	3.86
	Theorie	2.142	0.50	5.69	3.29
Mn – C5(Cp)	Theorie	2.155	0.48	5.74	3.87
Mn – C6(Cp)	Experiment	2.1264(4)	0.493(7)	6.260(8)	5.02
	Theorie	2.148	0.49	5.85	3.77
Mn – C7(Cp)	Theorie	2.154	0.50	5.39	2.19
Si – F	Experiment	1.6280(6)	0.86(5)	18.9(1)	0.09
	Theorie	1.674	0.74	17.41	0.01
Si – C9(Ph)	Experiment	1.8716(5)	0.92(6)	1.9(1)	0.06
	Theorie	1.901	0.79	4.38	0.10
Si – C15(Ph)	Experiment	1.8657(5)	0.81(5)	5.8(1)	0.13
	Theorie	1.889	0.81	4.58	0.09
C1=O1	Experiment	1.1466(10)	3.25(5)	-5.9(3)	0.04
	Theorie	1.164	3.00	8.09	0.00
C2=O2	Experiment	1.1575(9)	3.22(5)	-17.2(3)	0.05
	Theorie	1.166	2.99	7.82	0.00

12 Übersicht der Verbindungen

1	$[\text{TiH}_6]^{-2}$	27	$[\text{Cu}(\eta^2 \text{C}_2\text{H}_4)]^+$
2	$[\text{WMe}_6]$	28	$\text{Cl}_4\text{W}(\eta^2 \text{C}_2\text{H}_4)$
3	$[\text{ReMe}_6]$	29	$\text{W}(\eta^2 \text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_5$
3+	$[\text{ReMe}_6]^+$	30	$\text{Ni}(\eta^2 \text{C}_2\text{H}_4)(\text{dbpe})$
4	Me_3ReO_2	31	$\text{Ni}(\text{COD})_2$
5	Me_3NbCl_2	32	$\text{Ni}(\text{PH}_3)_2$
6	Me_2NbCl_3	33	$\text{Ni}(\eta^2 \text{C}_2\text{H}_4)(\text{TMEDA})$
7	$[\text{MgH}]^+$	34	$\text{Ni}(\eta^2 \text{C}_2\text{F}_4)(\text{TMEDA})$
8	$[\text{CaH}]^+$	35	$\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^2 \text{HSiHPh}_2)$
9	MeReO_3	36	$\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^2 \text{HSiFPh}_2)$
10	MeTcO_3	37	$\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^2 \text{HSiCl}_3)$
11a	$\text{Me}_4\text{Re}_2\text{O}_4$		
12	$\text{Me}_6\text{Re}_3\text{O}_{10}$		
13	$[\text{ReO}_4]^-$		
14	$[\text{Cp}^*\text{Re}_3\text{O}_6]^{2+}$		
15	<i>poly</i> -MTO (H_2O)		
16	<i>poly</i> -MTO		
17	$\text{MeRe}_5\text{O}_{17}$		
18	Re_5O_{17}		
19	$\text{Me}_{21}\text{Re}_9\text{O}_{33}$		
20	<i>poly</i> -MTO „ <i>all-cis</i> “		
21	<i>poly</i> -MTO 3Me „ <i>all-cis</i> “		
22	<i>poly</i> -MTO 3Me „ <i>trans</i> “		
23	<i>poly</i> -MTO 3Me „ <i>tungstite-type</i> “		
24	<i>poly</i> -MTO 4Me „ <i>tungstite-type</i> “		
25	$\text{WO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$		
26	$\text{Ni}(\text{PH}_3)_2(\eta^2 \text{C}_2\text{H}_4)$		

13 Literaturverzeichnis

- [1] W. Friedrich, P. Knipping, M. von Laue *Naturwissenschaften* **1952**, 39, 361.
- [2] P. Knipping *Naturwissenschaften* **1920**, 8, 965.
- [3] R. Anwander, W.A. Herrmann *Cheinz* **1995**, 29, 241.
- [4] F.H. Allen *Acta. Crystallogr.* **2002**, B58, 380.
- [5] J.C. Hanson, L.C. Sieker, L.H. Jensen *Acta Cryst.* **1973**, B29, 797.
- [6] N.K. Hansen, P. Coppens *Acta Cryst.* **1978**, A34, 909.
- [7] R. Bader, *Atoms in Molecules, A Quantum Theory*, Clarendon Press Oxford, **1990**.
- [8] K. Seppelt *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 147.
- [9] W. Scherer, P. Sirsch, M. Tafipolsky, D. Shorokhov, G.S. McGrady, E. Gullo *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 6057.
- [10] R.F.W. Bader, R.J. Gillespie, P.J. MacDougall *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 110, 7329.
- [11] R.J. Gillespie, E.A. Robinson *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 495.
- [12] L. von Szentpaly *Chem. Phys. Let.* **1990**, 170, 555.
- [13] L. Wharton, R.A. Berg, W. Klemperer *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 2023.
- [14] A. Haaland, A. Hammel, K. Rypdal, H.V. Volden *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4547.
- [15] I. Bytheway, R.J. Gillespie, T.-H. Tang, R.F.W. Bader *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2407.
- [16] R.F.W. Bader, R.J. Gillespie, F. Martin *Chem. Phys. Let.* **1998**, 290, 488.
- [17] G. Sean McGrady, A. Haaland, H.P. Verne, H.V. Volden, A.J. Downs, D. Shorokhov, G. Eickerling, W. Scherer *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 1.
- [18] R.S. Berry *J. Chem. Phys.* **1960**, 32, 933.
- [19] T.R. Ward, H.-B. Bürgi, F. Gilardoni, J. Weber *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11974.
- [20] G. Frenking *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 143.
- [21] R. F. W. Bader *Int. J. Quant. Chem.* **2003**, 94, 173.
- [22] W.A. Herrmann, R.W. Fischer *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3223.

- [23] M.J.S. Dewar *Bull.Soc.Chim.Fr.* **1951**, 18, C79.
- [24] J. Chatt, L.A. Duncanson *J. Chem. Soc.* **1953**, , 2339.
- [25] P. Macchi, D.M. Proserpio, A. Sironi *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1447.
- [26] W. Scherer, G.S. McGrady *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1782.
- [27] D.L. Lichtenberger, A. Rai-Chaudhuri *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2492.
- [28] R.J. Gillespie, I. Hargittai, *The VSEPR Model of Molecular Geometry*, Allyn and Bacon, Boston, **1991**.
- [29] N.V. Sidgwick, H.M. Powell *Proc. Roy. Soc. Lon.* , A 176, 153.
- [30] R.J. Gillespie, R.S.Q. Nyholm *Rev. Chem. Soc.* **1975**, 11, 239.
- [31] G.N. Lewis *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, 38, 762.
- [32] W. Pauli *Z. Physik* **1925**, 31, 765.
- [33] L. Hedberg, K. Hedberg *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 598.
- [34] K. Kimura, S.H. Bauer *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 3172.
- [35] J.L. Hencher, D.W.J. Cruickshack, S.H. Bauer *J. Chem. Phys.* **1968**, 48, 518.
- [36] P. Sirsch, *Dissertation, Universität Augsburg*, **2003**.
- [37] R.F.W. Bader, P.J. MacDougall, C.D.H. Lau *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 1594.
- [38] P.J. MacDougall, M.B. Hall, R.F.W. Bader, J.R. Cheesman *Can. J. Chem.* **1989**, 67, 1842.
- [39] R.F.W. Bader *J. Chem. Phys.* , 73, 2871.
- [40] M. Kaupp, P. von R. Schleyer, H. Stoll, H. Preuss *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6012.
- [41] M. Kaupp, P. von R. Schleyer *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 491.
- [42] S.K. Kang, H. Tang, T.A. Albright *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1971.
- [43] T.A. Albright, H. Tang *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1532.
- [44] T.A. Albright, H. Tang *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1462.
- [45] C. Pulham, A. Haaland, A. Hammel, K. Rypdal, H.P. Verne, H.V. Volden *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1534.

- [46] C. Pulham, A. Haaland, A. Hammel, K. Rypdal, H.P. Verne, H.V. Volden *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1464.
- [47] A. Demolliens, Y. Jean, O. Eisenstein *Organometallics* **1986**, 5, 1457.
- [48] G.S. McGrady, A.J. Downs, D.C. McKean, A. Haaland, W. Scherer, H.-P. Verne, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4713.
- [49] M. Kaupp *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3642.
- [50] L. Wharton, R.A. Berg, W. Klemperer *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 2023.
- [51] A. Büchler, J.L. Stauffer, W. Klemperer *J. Chem. Phys.* **1964**, 40, 3471.
- [52] A. Büchler, J.L. Stauffer, W. Klemperer, L. Wharton *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 4544.
- [53] E.F. Hayes *J. Phys. Chem.* **1966**, 70, 3740.
- [54] C.A. Coulson *Nature* **1969**, 221, 1106.
- [55] T.A. Albright, J.K. Burdett, M. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York **1985**.
- [56] S.K. Kang, H. Tang, T.A. Albright *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1971.
- [57] C.R. Landis, T. Cleveland, T.K. Firman *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1859.
- [58] C.R. Landis, T. Cleveland, T.K. firman *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2641.
- [59] C.R. Landis, T.K. Firman, D.M. Root, T. Cleveland *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1842.
- [60] X. Wang, L. Andrews *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5636.
- [61] K. Seppelt, V. Pfennig *Science* **1996**, 271, 626.
- [62] W. Kutzelnigg *Angew. Chem.* **1984**, 96, 262.
- [63] W. Kutzelnigg *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 272.
- [64] W. Kutzelnigg *THEOCHEM* **1988**, 169, 403.
- [65] M. Häser *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7311.
- [66] R.L. DeKock, E.J. Baerends, P.M. Boerrigter, R. Hengelmolen *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 1984, 3387,6119.
- [67] M. Kaupp, H.G. von Schneering *Inorg. Chem.* **1994**, 1994, 2555.
- [68] J.P. Foster, F. Weinhold *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7211.

- [69] L. Pauling *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, 53, 1367.
- [70] J.C. Slater *Phys. Rev.* **1937**, 37, 481.
- [71] B.P. Pullen, T.H. Carlson, W.E. Moddeman, G.K. Schweitzer, W.E. Bull *J. Chem. Phys.* **1970**, 53, 768.
- [72] R.S. Mulliken *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 1833.
- [73] M. Kaupp *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 3631.
- [74] E.J. Baerends, O.V. Gritsenko *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 5383.
- [75] H. Yow, L.S. Bartell *J. Mol. Struct.* **1973**, 15, 209.
- [76] L.S. Bartell, K. W. Hansen *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 1777.
- [77] Gutowsky, McCall, Slichter *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 279.
- [78] S.K. Gove, O. Gropen, K. Faegri, A. Haaland, K.-G. Martinsen, T.G. Strand *J. Mol. Struct.* **1999**, 485-486, 115.
- [79] A. Haaland, H.P. Verne, H.V. Volden, C.R. Pulham *J. Mol. Struct.* **1996**, 376, 151.
- [80] A. Haaland, W. Scherer, H.V. Volden, H.P. Verne, O. Gropen, G.S. McGrady, A. J. Downs, G. Dierker, W.A. Herrmann, P.W. Roesky, M.R. Geisenberger *Organometallics* **2000**, 19, 22.
- [81] K. Hagen, M.M. Gilbert, L. Hedberg, K. Hedberg *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2690.
- [82] J. Kadel, H. Oberhammer *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3197.
- [83] K. Faegri, Jr., A. Haaland, K.-G. Martinsen, T.G. Strand, H.V. Volden *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1013.
- [84] K. W. Hansen, L.S. Bartell *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 1775.
- [85] B.W. McClelland, L. Hedberg, K. Hedberg *J. Mol. Struct.* **1983**, 99, 309.
- [86] F.B. Clippard, Jr., L.S. Bartell *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 805.
- [87] A.J. Downs, M.J. Goode, G.S. McGrady, I.A. Steer, D.W.H. Rankin, H.E. Rober *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 451.
- [88] S. Haupt, K. Seppelt *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 729.

- [89] T.M. Greene, A.J. Downs, C.R. Pulham, A. Haaland, H.P. Verne, H.V. Volden, *Organometallics* **1998**, *17*, 5287.
- [90] W. Schwarz, H.J. Guder *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *444*, 105.
- [91] L.S. Ivashkevich, A.A. Ischenko, V.P. Spiridonov, T.G. Strand, A.A. Ivanov, *J. Struct. Chem.* **1982**, *23*, 295.
- [92] Q. Shen, R.T. Hemmings *J. Mol. Struct.* **1989**, *197*, 349.
- [93] P.M. Morse, G.S. Girolami *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4114.
- [94] A.L. Galver, G. Wilkinson *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2235.
- [95] A. J. Shortland, G. Wilkinson *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 872.
- [96] J.C. Green, D.R. Lloyd, L. Galyer, K. Mertis, G. Wilkinson *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, , 1403.
- [97] C.R. Landis, T. Cleveland, T.K. Firman *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1859.
- [98] C.R. Landis, T. Cleveland, T.K. Firman *Science* **1996**, *272*, 179.
- [99] S. Kleinhenz, V. Pfennig, K. Seppelt *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1687.
- [100] B. Rössler, K. Seppelt *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 1259.
- [101] M. Kaupp *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1678.
- [102] E.A. Zhurova, Y. Ivanov, V. Zavodnik, V. Tsirelson *Acta Cryst* **2000**, *B56*, 594.
- [103] T. Lippmann, P. Blaha, N.H. Andersen, H.F. Poulsen, T. Wolf, J.R. Schneider *Acta Cryst* **2003**, *A59*, 437.
- [104] D. Shorokhov, W. Scherer *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [105] J.R. Beattie, P.J. Jones *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2318.
- [106] W.A. Herrmann *J. Organomet. Chem.* **1990**, *382*, 1.
- [107] W.A. Herrmann, W. Scherer, R.W. Fischer, J. Blümel, M. Kleine, W. Mertin, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3231.
- [108] J.P. Desclaux *At. Data Nucl. Data Tables* **1973**, *12*, 311.
- [109] A. Sierraalta, F. Ruette *Int. J. Quant. Chem.* **1996**, *60*, 1015.
- [110] S.F. Vyboishchikov, A. Sierraalta, G. Frenking *J. Comp. Chem.* **1996**, *18*, 416.
- [111] P. Pyykkö *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563.

- [112] W.A. Herrmann, J.G. Kuchler, J.K. Felixberger, E. Herdtweck, W. Wagner *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 420.
- [113] W.A. Herrmann, F. E. Kühn *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 169.
- [114] W.A. Herrmann, R. Albach, J. Behm *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 367.
- [115] J. Kuchler, *Dissertation TU München*, **1990**.
- [116] K. Meisel *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1932**, *207*, 121.
- [117] P. Ferreira, W.-M. Xue, E. Bencze, E. Herdtweck, F.E. Kühn *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5834.
- [118] R. Herrmann, *Unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [119] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- [120] V. Eyert *Int. J. Quant. Chem.* **2000**, *77*, 1007.
- [121] R. Herrmann, K. Tröster, G. Eickerling, Ch. Helbig, C. Hauff, R. Miller, F. Mayr, H.-A. Krug von Nidda, E.-W. Scheidt, W. Scherer *Eingereicht bei Inorg. Chim. Acta.* **2006**.
- [122] O. Bock, U. Müller *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2002**, 628, 987.
- [123] W.A. Crichton, P. Bouvier, A. Grzechnik *Materials Research Bulletin* **2003**, *38*, 289.
- [124] B.J. Last, D.J. Thouless *Phys. Rev. Lett.* **1971**, *27*, 1719.
- [125] J. T. Szymanski, A.C. Roberts *Canadian Mineralogist* **1984**, *22*, 681.
- [126] J. Hagermann *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4311.
- [127] C. Helbig, *Unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [128] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, **1993**, B.G. Teubner.
- [129] K. Birnbaum *Liebigs Ann. Chem.* **1868**, *145*, 68.
- [130] B. Cornils, W.A. Herrmann, *Catalysis from A to Z*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [131] J. Li, G. Schreckenbach, T. Ziegler *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3245-3252.
- [132] H.A. Bent *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275.

- [133] M. Böhme, T. Wagner, G. Frenking *Organomet. Chem.* **1996**, 520, 31.
- [134] S. Dapprich, G. Frenking *Angew. Chem.* **1995**, 107, 383.
- [135] S. Dapprich, G. Frenking *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 354.
- [136] U. Pidun, G. Frenking *Organometallics* **1995**, 14, 5325.
- [137] U. Pidun, G. Frenking *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1653.
- [138] J. Uddin, S. Dapprich, G. Frenking *Organometallics* **1999**, 18, 457.
- [139] P.T. Cheng, C.D. Cook, C.H. Koo, S.C. Nyburg, M.T. Shiomi *Acta Crystallogr., B* **1971**, 27, 1904.
- [140] C. Bo, J.M. Poblet, M. Bernard *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 169, 89.
- [141] C. Bo, J.-P. Sarasa, J.-M. Poblet *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 6362.
- [142] G.J. Kubas *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 120.
- [143] M. Brookhart and M.L. Green *J. Organometal. Chem.* **1983**, 250, 395.
- [144] R.H. Crabtree, D.G. Hamilton *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, 28, 299.
- [145] W. Scherer, P. Sirsch, D. Shorokhov, G.S. McGrady, S.A. Mason, M. Gardiner *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 2324.
- [146] U. Schubert *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, 30, 151.
- [147] D.L. Lichtenberger *Organometallics* **2003**, 22, 1599.
- [148] R. Bader, C.F. Matta, F. Cortes-Guzman *Organometallics* **2004**, 23, 6253.
- [149] U. Schubert, K. Ackermann, B. Wörle *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 7378.
- [150] D.R. Boyd *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 922.
- [151] M.J. Bearpark, G.S. McGrady, P.D. Prince, J.W. Steed *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7736.
- [152] S.J. La-Placa, W.C. Hamilton, J.A. Ibers, A. Davison *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 1928.
- [153] J. Breidung, J. Demaison, L. Margules, W. Thiel *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 313, 713.
- [154] W. Scherer, G. Eickerling, M. Tafipolsky, G.S. McGrady, P. Sirsch, N.P. Chatterton *Chem. Comm.* **2006**, 28, 2986.

- [155] V.I. Bakmutov, J.A.K. Howard, D.A. Keen, L.G. Kuzmina, M.A. Leech, G.I. Ni *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, , 1631.
- [156] W. Scherer, P. Sirsch, D. Shorokhov, G.S. McGrady, S.A. Mason, M.G. Gardine *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 2324.
- [157] A. E. Reed, C. Schade, P.v.R. Schleyer, P.V. Kamath, J. Chandrasekhar *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 67.
- [158] D. Zobel, P. Luger, W. Dreissig, T. Kortisanszky *Acta Cryst.* **1992**, B48, 837.
- [159] R.V. Williams, V.R. Gadgil, P. Luger, T. Kortisanszky, M. Weber *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 1180.
- [160] T. Kortisanszky, D. Zobel, P. Luger *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 1549.
- [161] M. Meserschmidt, M. Meyer, P. Luger *J. Appl. Cryst.* **2003**, 36, 1452.
- [162] T. Weber, *Persönliche Mitteilung*.
- [163] R.M. Fleming, F.J. DiSalvo, R.J. Cava, J.V. Waszczak *Phys. Rev. B* **1981**, 24, 2850.
- [164] R. Horny, S. Klimm, M. Klemm, S. Ebbinghaus, G. Eickerling, S. Horn *J. Magn. Mat.* **2004**, 272, E307.
- [165] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara,

- M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *GAUSSIAN98, Revision A.7*, Gaussian Inc. Pittsburgh PA, USA, **1998**.
- [166] A. D. Becke *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [167] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- [168] N. Godbout, D.R. Salahub, J. Andzelm, E. Wimmer *Can. J. Chem.* **1992**, 70, 560.
- [169] F.W. Biegler-König, R.F. Bader, T. Tang *J. Comput. Chem.* **1982**, 3, 317.
- [170] T. Koritsanszky, S.T. Howard, Z. Shu, P.R. Mallison, T. Richter, N.K. Hansen, *XD, Computer Program Package for Multipole Refinement and Analysis of Electron Densities from Diffraction Data*, Freie Universität Berlin, **1997**.
- [171] *IPDS-Systemsoftware*, STOE, Darmstadt, **1998**.
- [172] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M.C. Burla *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, 27, 435.
- [173] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
- [174] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 1396.
- [175] P. J. Hey, W.R. Wadt *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 299.
- [176] *GAUSSIAN03, Revision B.03*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko,

- P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [177] R. B. Ross, J.M. Powers, T. Atashroo, W.C. Ermler, L.A. LaJohn, P.A. Christ *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 6654.
- [178] J.S. Binkley, J.A. Pople, W.J. Hehre *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 939.
- [179] M.S. Gordon, J.S. Binkley, J.A. Pople, W.J. Pietro, W.J. Hehre *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2797.
- [180] V.R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, N.M. Harrison, K. Doll, B. Civalleri, I. J. Bush, Ph. D'Arco, M. Llunell *CRYSTAL2003 Users' Manual*, University of Torino, **2003**.
- [181] Wolfram Research, Inc., *Mathematica, Version 5.2*, **2005**.
- [182] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten *J. Molec. Graphics* **1996**, *14*, 33.
- [183] COLLECT Data Collection Software, Nonius B.V. Delft, Niederlande, **1998**.
- [184] Z. Otwinowski, W. Minor *Methods Enzymol.* **1997**, *276*, 307.
- [185] R.H. Blessing *Acta Crystallogr. A* **1995**, *51*, 33.
- [186] R.F. Stewart *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 205.
- [187] Z. Su, P. Coppens *Acta Crystallogr. A* **1998**, *54*, 646.
- [188] F. Hirschfeld *Acta Crystallogr. A* **1976**, *32*, 239.
- [189] A.D. McLean, G.S. Chandler *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639.
- [190] R. Krishnam, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
- [191] E. Clementi, C. Roetti *Atomic Data and nuclear data tables* **1974**, *14*, 177.
- [192] A. D. Becke *Phys. Rev.* **1988**, *A38*, 3098.
- [193] J. P. Perdew, Y. Wang *Phys. Rev.* **1992**, *B45*, 13244.

14 Liste der Publikationen

1. A ceramic MTO

R. Herrmann, K. Tröster, G. Eickerling, C. Helbig, C. Hauf, R. Miller, F. Mayr, H.-A. Krug von Nidda, E.-W. Scheidt, W. Scherer
Im Druck bei Inorg. Chim. Acta **2006**.

2. Base-assisted polymerisation of MTO

W. Scherer, R. Herrmann, K. Tröster, S. Altmannshofer, G. Eickerling, C. Helbig, F. Mayr
Eingereicht bei J. Am. Chem. Soc. **2006**.

3. Characterisation of the Mn(η^2 -SiH) interaction by neutron diffraction, experimental and theoretical charge density analysis and T_1 NMR measurements

W. Scherer, G. Eickerling, M. Tafipolsky, G.S. McGrady, P. Sirsch, N.P. Chatterton
Chem. Comm. **2006**, 28, 2986.

4. Valence shell charge concentrations and the Dewar-Chatt-Duncanson bonding model

W. Scherer, G. Eickerling, D. Shorokhov, E. Gullo, G.S. McGrady, P. Sirsch
New J. Chem. **2006**, 30, 1.

5. Poly-MTO, $\{(\text{CH}_3)_{0.92}\text{ReO}_3\}_\infty$, a Conducting Two-Dimensional Organometallic Oxide

R. Miller, E.-W. Scheidt, G. Eickerling, C. Helbig, F. Mayr, R. Herrmann, W. Scherer, H.-A. Krug von Nidda, V. Eyert, P. Schwab
Phys. Rev. B **2006**, 73, 165113.

6. Possible Localization Behavior of the Inherent Conducting Polymer $(\text{CH}_3)_{0.9}\text{ReO}_3$

E.-W. Scheidt, R. Miller, Ch. Helbig, G. Eickerling, F. Mayr, R. Herrmann, P. Schwab, W. Scherer
Physica B **2006**, 378-380, 1132.

7. Valence Shell Charge Concentrations at Pentacoordinate d^0 Transition Metal Centers: Non VSEPR Structures of Me_3NbCl_3 and Me_3NbCl_2

G.S. McGrady, A. Haaland, H.P. Verne, H.V. Volden, A.J. Downs, D. Shorokhov, W. Scherer, G. Eickerling
Chem. Eur. J. **2005**, 11, 1-15.

8. Design of the electronic structure of poly-MTO

R. Miller, Ch. Helbig, G. Eickerling, R. Herrmann, E.-W. Scheidt, W. Scherer
Physica B **2005**, 448, 359-361.

9. Double specific heat anomaly of the superconducting state of CPT_3Si

E.-W. Scheidt, F. Mayr, G. Eickerling, P. Rogl, E. Bauer

J. Phys.: Condens. Matter **2005**, *17*, L121-L124.

10. Molybdenum(VI)-complexes with chiral N,O-ligands derived from carbohydrates: synthesis, structure and catalytic properties in asymmetric olefin epoxidation

J. Fridgen, W.A. Herrmann, G. Eickerling, A. M. Santos, F. E. Kuhn

J. Organomet. Chem. **2004**, *689(17)*, 2752-2761.

11. Unusual Single-Ion Non-Fermi Liquid Behavior in $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Ge}_4$

U. Killer, E.-W. Scheidt, G. Eickerling, H. Michor, J. Sereni, Th. Pruschke, S. Kehrein

Phys. Rev. Lett. **2004**, *93*, 216404.

12. Electronic transport and structural properties of electronically correlated CuV_2S_4

R. Horny, S. Klimm, M. Klemm, S. Ebbinghaus, G. Eickerling, S. Horn

J. Magn. Mat. **2004**, *272*, E307-E309.

13. Synthesis and derivatization of homoleptic dinuclear lanthanide siloxide complexes

A. Fischbach, G. Eickerling, W. Scherer, E. Herdtweck, R. Anwender

Z. Naturforsch. B. **2004**, *59*, 1353-1364.

14. Organo-rare-earth complexes supported by chelating diamide ligands

F. Estler, G. Eickerling, E. Herdtweck, R. Anwender

Organometallics **2003**, *22*, 1212-1222.

15. Reactivity of trimethylaluminum with lanthanide aryloxides: Adduct and tetramethylaluminate formation

A. Fischbach, E. Herdtweck, R. Anwender, G. Eickerling and W. Scherer

Organometallics **2003**, *22*, 499-509.

16. Synthesis and catalytic application of octahedral Lewis base adducts of dichloro and dialkyl dioxotungsten(VI)

F. E. Kühn, W.-M. Xue, A. Al-Ajlouni, A. M. Santos, S. Zang, C. C. Romão, G. Eickerling, E. Herdtweck

Inorg. Chem. **2002**, *41*, 4468-4477.

15 Danksagungen

Mein besonderer Dank gilt meinem verehrten Lehrer und Mentor Prof. Dr. Wolfgang Scherer; für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, dafür, dass er mein Interesse für die Bindungstheorie und die Strukturchemie geweckt hat, für sein stetes Interesse am Fortgang meiner Arbeit, für seine zahlreichen neuen Ideen und Anregungen und für seine stete Diskussionsbereitschaft.

Mein Dank gilt darüber hinaus den ehemaligen und jetzigen Doktoranden und Diplomanden des Lehrstuhls CPM, Herrn Dr. Peter Sirsch, Herrn Robert Miller, Herrn Christian Helbig, Frau Sandra Altmannshofer und Herrn Benjamin Rohrmoser für die vielen fachlichen wie privaten Diskussionen, die zahlreichen „Ablenkungen“ durch Computerfragen aller Art und das hervorragende Arbeitsklima. Gleichzeitig danke ich den Kollegen Herrn Dr. Maxim Tafipolsky, Herrn Dr. Dmitry Shorokhov, Herrn Dr. Rudolf Herrmann, Herrn Dr. Ernst-Wilhelm Scheidt, Herrn Dr. Klaus Tröster, Herrn Dr. Bjørn Pedersen, Herrn Dr. Franz Mayr, Herrn Dr. Dieter Maurer sowie Herrn Uwe Killer. Herrn Dr. Matthias Honal danke ich besonders für die Zusammenarbeit bei der Planung und dem Aufbau des neuen Hochauflösungsdiffraktometers am Lehrstuhl CPM.

Herrn PD Dr. Volker Eyert danke ich für die Durchführung von Bandstrukturechnungen an *poly*-MTO und die wissenschaftlichen Diskussionen.

Bei Herrn Dr. Thomas Weber (ETH-Zürich) bedanke ich mich für die Bereitstellung der Messsoftware FD345 und die zahlreichen Hilfestellungen bei deren Adaption. Ebenso danke ich Herrn Dr. Klaus Bartels (Firma MARRESEARCH) für die Anpassung des Programmpakets AUTOMAR und für die großzügige wissenschaftliche Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. Sean McGrady (University of New Brunswick, Kanada) und seinen Mitarbeitern danke ich für die Bereitstellung von Kristallen und die Kooperation im Rahmen zahlreicher gemeinsamer Projekte.

Den Herren Dr. Florian Schlosser, Alexander Genest und Dr. André Woiterski danke ich für die gelegentlichen fachnahen Diskussionen vor allem aber für die allwöchentliche Ablenkung vom wissenschaftlichen Alltag.

Danken möchte ich außerdem den Praktikanten Frau Bettina Schwendinger, Frau Verena Herz und Herrn Manuel Presnitz für ihr großes Engagement und ihren Arbeitseifer.

Schließlich möchte ich mich bei den technischen Angestellten des Lehrstuhls bedanken, bei Herrn Oliver „da hab' ich lieber eins auf Reserve“ Kohler für die hervorragende Zusammenarbeit bei der Planung und Durchführung zahlreicher Auf- und Umbaumaßnahmen an den Geräten im Diffraktionslabor, bei Frau Andrea Mohs für die Durchführung der chemischen Analysen, bei Herrn Willi Tratz für seine Hilfestellungen bei technischen Fragen aller Art, sowie den Damen aus dem Sekretariat, Frau Sabine Böß, Frau Anke Karlinger und Frau Angela Schreiber. Den Mitarbeitern der Werkstatt danke ich für die prompte Ausführung aller anstehenden Arbeiten.

Mein besonderer Dank gilt abschließend meinen Eltern, Peter und Rosemarie Eickerling, die mich auf meinem Weg stets uneingeschränkt unterstützt und ermutigt haben.

16 Curriculum Vitae

Georg Eickerling

geboren am 15. Juni 1976

in Solingen

Schulbildung:

Grundschule, Solingen

August 1982 bis Juli 1986

Humboldtgynasium, Solingen

August 1986 bis Juni 1995

Grundwehrdienst:

Oktober 1995 bis Juli 1996

Studium:

Studium der Chemie an der TU-München,

Oktober 1996 bis November 2001

Vertiefungsfach:

„Theoretische Chemie und Spektroskopie“

Diplomarbeit am Lehrstuhl für

Anorganische Chemie der TU-München

(Prof. Dr. Drs. hc W.A. Herrmann)

im Bereich Röntgenstrukturanalyse.

Wissenschaftlicher Mitarbeiter

Dezember 2001 bis März 2002

an der TU-München

Wissenschaftlicher Mitarbeiter

seit April 2002

an der Universität Augsburg,

Beginn der Dissertationsarbeit zum Thema

„Über die Natur Ligandeninduzierter

Ladungskonzentrationen in Molekül

und Festkörperverbindungen“ im Arbeitskreis

von Prof. Dr. W. Scherer